

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS EDUARDO GUERINO BIONDO

OBTENÇÃO DE CATALISADOR A PARTIR DE CARAPAÇAS DE
CAMARÃO TRATADAS COM FLOURETO DE POTÁSSIO E
APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

CURITIBA
2014

CARLOS EDUARDO GUERINO BIONDO

OBTENÇÃO DE CATALISADOR A PARTIR DE CARAPAÇAS DE
CAMARÃO TRATADAS COM FLUORETO DE POTÁSSIO E
APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial do programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em biocombustíveis, para a obtenção de grau de mestre em Bioenergia.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves
Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Graciela Inês Bolzon de Muniz

CURITIBA
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B615o Biondo, Carlos Eduardo Guerino

Obtenção de catalisador a partir de carapaças de camarão tratadas com fluoreto de potássio e aplicação em reações de transesterificação. Carlos Eduardo Guerino Biondo – Curitiba, 2014.

62p.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Graciela Inês Bolzon de Muniz

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Bioenergia. – Universidade Federal do Paraná.

Bibliotecária: Neide O. S. Paula – CRB 9^a/1477

Dedico este trabalho a minha querida esposa Polyana pelo companheirismo, afeto e motivação em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir a vida.

A minha esposa Polyana pelo amor e companheirismo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Rosemeire por me transmitirem força e exemplo de vida.

A minha irmã Nayra pelo apoio, incentivo, e por todos os momentos de convívio e descontração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia pela oportunidade.

A UFPR – Setor Palotina, por possibilitar a realização deste trabalho.

Aos Professores, Dr. Helton José Alves e Dra Graciela Inês Bolzon de Muniz, pela paciência, orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer pelas análises de Cromatografia.

A técnica Carine, pelas análises de basicidade.

Ao técnico Lázaro, pela amizade e empréstimos de materiais e reagentes.

As amigadas que se iniciaram no convívio do laboratório de catálise e produção de biocombustíveis.

Aos colegas de trabalho, pela convivência.

E a todos cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

“A verdadeira grandeza de um homem reside na consciência de um propósito honesto na vida, alicerçado numa estimativa justa de sua pessoa e de tudo o mais; num frequente auto exame, numa firme obediência às regras por ele tidas como certas, sem perturbar-se com o que os outros possam vir a pensar ou dizer, ou com fazerem elas, ou não, aquilo que ele pensa, diz e faz.”

(Marco Aurélio)

“Só a experiência própria é capaz de tornar sábio o ser humano.”

(Sigmund Freud)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Evolução anual da produção de biodiesel no Brasil.....	19
Figura 2	Mapa das plantas de biodiesel autorizadas para operação no Brasil em Dezembro de 2013, elaborada por Henrique Cardoso Silva (SRP/ANP).....	20
Figura 3	Equação geral para reação de transesterificação utilizando um triacilglicerídeo.....	22
Figura 4	Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo básico. B representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R _i ” (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011).....	23
Figura 5	Estrutura da quitina (2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$) (TOLAIMATE <i>et al.</i> , 2003).....	25
Figura 6	Estrutura química da quitosana (TOLAIMATE <i>et al.</i> , 2003).....	25
Figura 7	Transformação da molécula de quitina durante o processo de carbonização incompleta (YANG <i>et al.</i> , 2009).....	26
Figura 8	Foto da carapaça de camarão moída e peneirada (CP).....	28
Figura 9	Foto da carapaça de camarão carbonizada incompletamente (CC).....	29
Figura 10	Foto do reator batelada utilizado.....	34
Figura 11	Produto de reação transesterificação logo após o término	35
Figura 12	Espectro de infravermelho das amostras CP, CC e CKF.....	40
Figura 13	Difratogramas das amostras CP, CC e CKF.....	41
Figura 14	Micrografias da amostra CP (a) aumento de 1000 x, (b) aumento de 6000 x e (c) detalhe de poros com aumento de 20.000 x, e para amostra CC (d) aumento de 1000 x, (e) aumento de 6000 x e (f) detalhe de poros com aumento de 10.000 x.....	43
Figura 15	Micrografias da amostra CKF. (a) aumento de 1000 x e (b) detalhe de poros com aumento de 6000 x.....	44
Figura 16	Micrografias sem mapeamento de (a) CP, (b) CC e (c) CKF. Micrografia com mapeamento do elemento químico carbono para (a1) CP, (b1) CC, (c1) CKF e com mapeamento do elemento	

	químico oxigênio (O) para (a2) CP, (b2) CC, (c2) CKF.....	45
Figura 17	Micrografias sem mapeamento de (a) CP, (b) CKF. Micrografia com mapeamento do elemento químico potássio (K) para (a1) CP, (b1) CKF e elemento químico flúor (F) para (a2) CP, (b2) CKF.....	46
Figura 18	Análise de TG da amostra CP.....	47
Figura 19	Análise de TG da amostra CC.....	48
Figura 20	Análise de TG da amostra CKF.....	48
Figura 21	Valores obtidos no ensaios versus valores previstos pelo modelo.	53
Figura 22	Superfície de resposta de conversão com base em razão molar e temperatura para catalisador 3,0 %.....	53
Figura 23	Superfície de resposta de conversão com base em catalisador e razão molar para temperatura de 85 °C.....	54
Figura 24	Superfície de resposta em porcentagem de rendimento com base no catalisador e temperatura para razão molar de 1:9.....	54
Figura 25	Gráfico do rendimento previsto pelo modelo utilizando os valores da Tabela 6.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Condições utilizadas no planejamento experimental.....	36
Tabela 2	Resultados de BET de CP, CC e CKF.....	39
Tabela 3	Composição química (EDS) de CP, CC e CKF.....	44
Tabela 4	Basicidade e sítios básicos totais das amostras de CP, CC e CKF..	49
Tabela 5	Resultados para Monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol para 16 ensaios reacionais.....	50
Tabela 6	Box-Benker design avaliado com 3 parâmetros e 4 replicatas no ponto central, com resultado de rendimento para a produção de esteres metílicos.....	51
Tabela 7	Análise de variância calculado pelo modelo para produção de ésteres metílicos.....	52
Tabela 8	Valores otimizados para maximizar rendimento de ésteres metílicos.....	55
Tabela 9	Resultados de lixiviação em soxhlet do catalisador CKF.....	56

LISTA DE SIGLAS

DOU – Diário oficial da união

ANP – Agência nacional do petróleo

PNPB – Programa nacional de produção e uso de biodiesel

DRX – Difração de raios X

KF – Fluoreto de potássio

IV – Infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CG – Cromatografia gasosa

GPC - Cromatografia de permeação em gel

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva

RESUMO

Devido o aumento no consumo dos combustíveis fósseis e a poluição ambiental gerada por estes combustíveis, vem-se procurando fontes de energia renováveis como, por exemplo, biodiesel, que pode vir a substituir o diesel de origem fóssil. Atualmente a produção de biodiesel é feita por catálise homogênea ácida ou básica, que envolve alto consumo de energia e processo de alto custo. A fim de otimizar a produção de biodiesel, propõe-se o uso de catalisadores heterogêneos básicos na reação de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, utilizando um catalisador produzido a partir de carapaças de camarão que atualmente é um resíduo orgânico não reaproveitado. As carapaças foram caracterizadas por termogravimetria o qual não houve perda de massa, mostrando-se com boa estabilidade térmica. Na análise de microscopia eletrônica de varredura visualizou-se o preenchimento dos poros de CKF pelo potássio. e para utilização como catalisador as carapaças foram carbonizadas incompletamente e impregnadas com fluoreto de potássio. Este catalisador possui sítios ativos básicos, com $0,029 \text{ mmol.g}^{-1}$ em $\text{pK}_{\text{BH}} = 9,8$. Após caracterização, realizou-se 16 ensaios catalíticos com o catalisador variando parâmetros razão molar óleo:metanol, quantidade de catalisador e temperatura. Utilizando um planejamento fatorial, obteve-se um modelo quadrático previsto pela ANOVA com $R^2 = 0,9455$, onde o rendimento máximo de conversão encontrado foi de 86,29% com os parâmetros 1:9 óleo:metanol, 3,0% catalisador, 85°C e 3 horas de reação. O catalisador modificado foi de simples preparo e mostrou ser promissor em reações de transesterificação.

Palavras-Chave: Carapaças de Camarão, Catalisadores Heterogêneos, Transesterificação.

ABSTRACT

Due to the increase of fossil fuels consumption and environmental pollution generated by these fuels, comes up looking for renewable energy sources such as biodiesel, which may ultimately replace fossil diesel fuel. Currently the production of biodiesel is made by acid or basic homogeneous catalysis, which involves high energy consumption and high-cost process. In order to optimize the production of biodiesel, we propose the use of basic heterogeneous catalysts in catalytic conversion of soybean oil in methyl esters (biodiesel) by catalyst made from shrimp shells which is currently not reused an organic residue. The shells were characterized by thermogravimetry, where no mass loss, showing with a good thermal stability. In the analysis by scanning electron microscope visualized as filling the pores of the CKF by potassium and for their use as a catalyst, the shell was charred incompletely and impregnated with potassium fluoride, called CKF. The shells were characterized and for use as a catalyst were incompletely carbonized and impregnated with potassium fluoride. This catalyst has active basic sites, with $0.029 \text{ mmol.g}^{-1}$ with $\text{pK}_{\text{BH}} = 9.8$. After characterization was carried out 16 catalytic test with varying parameters molar ratio oil:methanol, amount of catalyst and temperature. Using a factorial design gave a quadratic model provided by ANOVA with $R^2 = 0.9455$, where the maximum conversion efficiency found was 86.29 % with parameters 1:9 oil: methanol, 3.0% catalyst, 85°C and 3 hours of reaction. The catalyst modified was simple preparation and is promising in transesterification reaction.

Key-words: Shrimp Shell, Heterogeneous Catalysts, Transesterification.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1	Cenário atual do biodiesel.....	18
3.2	Métodos de obtenção de biodiesel.....	21
3.3	Carcinicultura.....	23
3.4	Métodos de modificação da quitina.....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1	Preparo das amostras.....	28
4.1.1	Preparo da carapaça pura (CP).....	28
4.1.2	Preparo da carapaça carbonizada incompletamente (CC).....	29
4.1.3	Preparo do catalisador (CKF).....	29
4.2	Caracterização das amostras.....	30
4.2.1	Fisissorção de N ₂	30
4.2.2	Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....	30
4.2.3	Difração de raios X (DRX).....	31
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).....	31
4.2.5	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	32
4.3	Determinação dos sítios ativos básicos e basicidade das amostras CP, CC e CKF.....	32
4.4	Ensaio reacionais.....	33
4.4.1	Ensaio preliminares.....	34
4.5	Separação e purificação dos produtos.....	34
4.6	Análise estatística.....	35
4.7	Análise cromatográfica dos ésteres metílicos de ácidos graxos.....	36
4.8	Ensaio de lixiviação e teste catalítico.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39

5.1	Caracterização das amostras.....	39
5.1.1	Fisissorção de N ₂	39
5.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	40
5.1.3	Difração de raios X.....	41
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).....	42
5.1.5	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	47
5.2	Determinação da basicidade das amostras.....	49
5.3	Caracterização dos ésteres metílicos.....	50
5.4	Teste de lixiviação com o catalisador CKF.....	55
6	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
	ANEXO.....	62

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis desempenham um papel muito importante no desenvolvimento do crescimento industrial, transporte, e também é uma das melhores fontes de energia para suprir a demanda mundial (BASHA *et al.*, 2009). Somente o diesel ocupa mais de 20% dos produtos petrolíferos. O Diesel é um contaminante multicomponente, possuindo 80% de alcanos em sua estrutura molecular (YU *et al.*, 2007).

Devido às extrações indiscriminadas e o aumento do consumo dos combustíveis fósseis, isto está levando a redução desses recursos não renováveis (AGARWAL, 2007).

Com o aumento das preocupações ambientais, as crises do petróleo no final dos anos 70 e início de 1980, e as preocupações que envolvem o esgotamento dos recursos não renováveis, a busca por combustíveis alternativos tem atraído à atenção (KUTI *et al.*, 2013). A demanda por energia sustentável é classificada como uma das preocupações mais presentes do século XXI. Com a diminuição das reservas de combustíveis fósseis, o aumento dos preços do petróleo bruto e o temor sobre os efeitos das mudanças climáticas causadas por este combustível, há grande necessidade de promover o uso de fontes de energias renováveis para um futuro sustentável (NDIMBA *et al.*, 2013).

Novas fontes de energia renovável oferecem oportunidades para a redução da dependência dos combustíveis fósseis e uma das alternativas para o diesel é o biodiesel. Conforme programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB), que teve início com a Lei nº 11.097 de Janeiro de 2005, definiu biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (PADULA *et al.*, 2005).

O Biodiesel se insere neste cenário como um substituto energético ao óleo diesel, por ser um combustível limpo e renovável. O conteúdo de oxigênio que está entre 11-15% faz o biodiesel aumentar o processo de combustão e reduzir a emissão de poluentes do motor a diesel (KUTI *et al.*, 2013).

Entretanto, os processos usados para produção de biodiesel por catálise homogênea ácida ou básica envolvem alto consumo de energia e a separação do catalisador da mistura reacional é custoso e quimicamente insatisfatório (MA e HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001; VICENTE *et al.*, 2004; NOUREDDINI e ZHU, 1997).

O desenvolvimento de novos materiais para reações de transesterificação são de grande importância e por isso diversos catalisadores têm sido reportados na literatura para produção de biodiesel (BORO *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2009; LAL *et al.*, 2012).

Existe uma forte tendência em tornar diversos processos industriais homogêneos em heterogêneos em função de menor custo envolvido no processo operacional, maior intervalo de temperatura, menor esforço na separação de produtos dos catalisadores sólidos e maior seletividade. Os catalisadores sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido a maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação dos catalisadores, enquanto para as reações catalisadas em meio líquido os catalisadores se tornam um passivo ambiental de maior custo de tratamento. Existem ainda, estudos de fabricação contínua de biodiesel com catalisadores heterogêneos que estão sendo desenvolvidos visando uma produção livre de água, de fluxo de resíduos e de posterior neutralização do catalisador (XIE *et al.*, 2008).

Um catalisador à base de carapaças de camarão é uma das possibilidades para redução de custos envolvidos no processo de produção de biodiesel. Um resíduo ambiental rico no biopolímero quitina, a qual possui diversas contribuições ambientais, tais como, biodegradável, biocompatibilidade e não tóxica (KUMAR, 2000).

Um possível tratamento para a carapaça de camarão é a obtenção da quitina por meio de processos químicos como desmineralização seguida de desproteinação (TOLAIMATE *et al.*, 2003). A quitina não possui atividade catalítica em reações de transesterificação, mas quando modificada utilizando carbonização incompleta seguida de impregnação com fluoreto de potássio (KF), pode tornar-se um catalisador promissor para uso em reações de transesterificação (XIE *et al.*, 2008, YANG *et al.*, 2009).

Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, este estudo propõe o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo

básico à base de carapaça de camarão para a produção de ésteres metílicos (BASHA *et al.*, 2009; BORO *et al.*, 2012; MA *et al.*, 1999).

O presente trabalho busca a modificação da molécula de quitina, carbonizando-a incompletamente seguido da impregnação com KF. O potássio ligar-se-á molécula de $-\text{CH}_2\text{OH}$ transformando-a em $-\text{CH}_2\text{OK}$, e assim possuindo sítios ativos básicos, podendo agir como catalisador heterogêneo básico na reação de transesterificação de triacilgliceróis em ésteres metílicos (YANG *et al.*, 2009, XIE *et al.*, 2008).

Portanto, este trabalho envolve o desenvolvimento de um combustível renovável obtido por uma rota alternativa utilizando um novo catalisador produzido a partir de um resíduo ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar um catalisador através da modificação da quitina, utilizando carbonização incompleta seguido de impregnação com fluoreto de potássio.

2.2 Objetivos específicos

Produzir ésteres metílicos a partir da transesterificação metílica do óleo de soja empregando carapaças de camarão tratadas como catalisadores.

Propor uma nova alternativa para a utilização dos resíduos provenientes da atividade de carcinicultura.

Obter um catalisador com propriedades básicas, com atividade na reação de transesterificação.

Avaliar a eficiência do catalisador heterogêneo obtido na conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos utilizando condições reacionais brandas.

Determinar as melhores condições reacionais por meio de experimentos que variem o percentual de catalisador, a razão molar óleo-metanol e a temperatura de reação.

Contribuir para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Cenário atual do biodiesel

A utilização de biodiesel como combustível para motores de ignição por compressão tem sido uma potencial alternativa na substituição dos combustíveis fósseis por renováveis. As principais vantagens do biodiesel sobre o diesel de petróleo são: alto ponto de fulgor, menor emissão de material particulado, monóxido de carbono e dióxido de carbono, caráter não tóxico, biodegradabilidade e isenção de enxofre e compostos aromáticos. Tendo em vista o aumento expressivo do teor de biodiesel adicionado ao diesel que é comercializado no Brasil, passando de 3,0% em 2008 para 5,0% em 2010, a produção do biocombustível aumentou expressivamente nos últimos anos atingindo em 2010 uma produção de aproximadamente 2.300.000 m³ (\approx 45% de aumento em relação ao ano de 2009) (ANP, 2011). Dessa forma, é emergencial o uso de tecnologias que permitam a produção de biodiesel em grande escala e ao mesmo tempo garantam a preservação do meio ambiente.

O biodiesel se insere neste cenário como um substituto energético ao óleo diesel. A inclusão do biodiesel tem atraído considerável atenção pelo fato de que se trata de um combustível biodegradável, renovável, não tóxico e que contribui para suprir a crescente demanda energética brasileira, diminuindo assim a dependência da importação do óleo diesel.

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2014).

O incentivo aos agricultores familiares tem sucesso devido à forma de comercialização do biodiesel: as usinas que compam matéria prima destes agricultores recebem o selo combustível social, tendo privilégios no momento de

venda. A comercialização de biodiesel no Brasil ocorre somente através de leilões promovidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) (TAGUCHI, 2012). Devido os crescentes incentivos para produção de biodiesel e, sendo o Brasil o maior consumidor do mundo, é possível observar na Figura 1 o crescimento na produção de biodiesel nos últimos anos.

No Brasil existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros (ANP, 2014). A Figura 2 mostra o mapa das plantas de biodiesel autorizadas por capacidade de produção em vigor no Brasil.

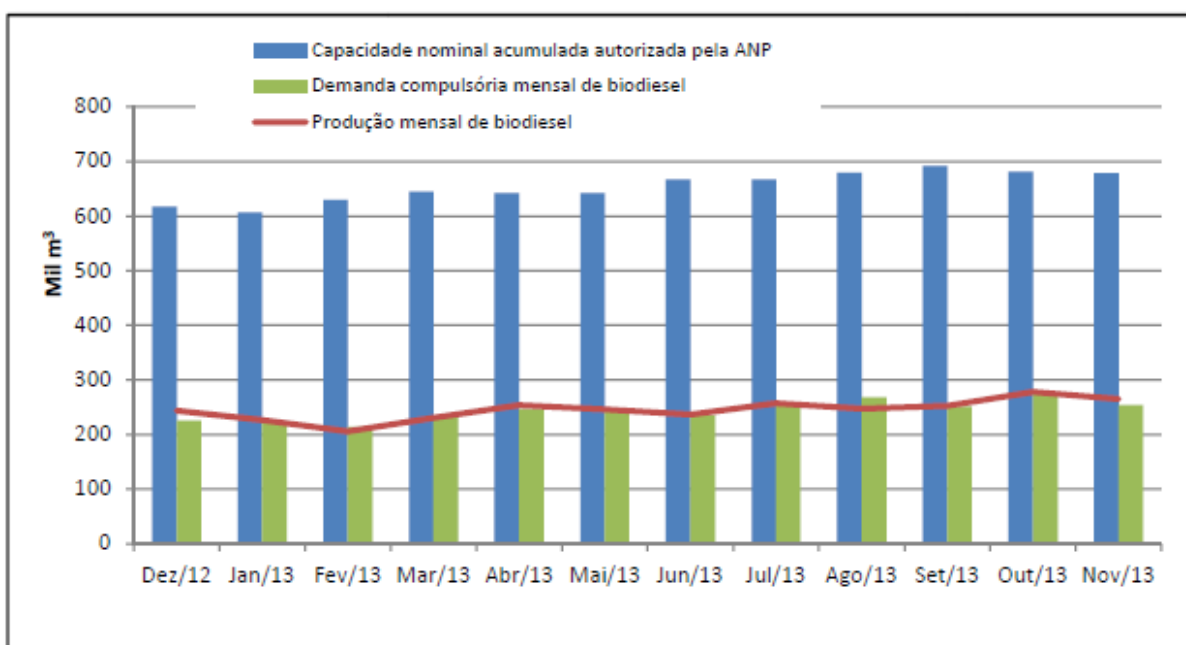


Figura 1. Evolução anual da produção de biodiesel no Brasil.

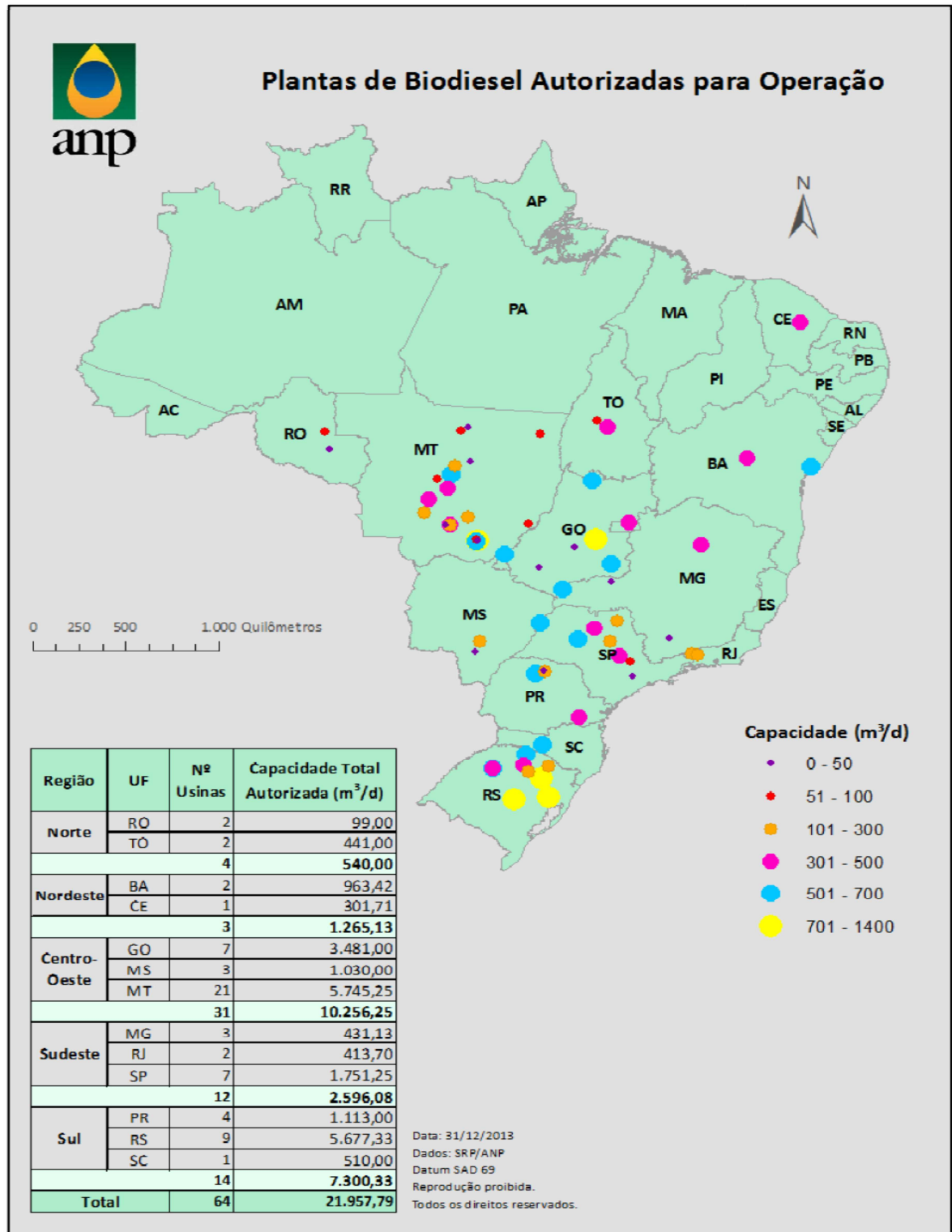


Figura 2. Mapa das plantas de biodiesel autorizadas para operação no Brasil em Dezembro de 2013, elaborada por Henrique Cardoso Silva (SRP/ANP).

3.2 Métodos de obtenção de biodiesel

A utilização de triacilgliceróis na produção de biodiesel pode ser realizada por diferentes processos: craqueamento térmico ou pirólise, micro emulsões, hidroesterificação, esterificação de ácidos graxos e transesterificação (BORO *et al.*, 2012).

Dentre os citados a transesterificação é a mais utilizada resultando no chamado biodiesel. Este é um combustível constituído por alquil ésters de cadeia longa produzido pela transesterificação de triacilgliceróis com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (LIMA *et al.*, 2014).

Tradicionalmente a produção de biodiesel é feita pela reação de transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de um catalisador homogêneo, indicado na Figura 3. Geralmente, o catalisador homogêneo utilizado é preparado a partir do hidróxido de sódio devido ao baixo custo e aos elevados níveis de conversão de triacilgliceróis (óleos vegetais) em ésteres correspondentes. Entretanto, existe uma série de desvantagens inerentes ao uso de hidróxido de sódio no processo de produção de biodiesel como: 1) reações paralelas indesejáveis que consomem parcialmente o catalisador diminuem a conversão em biodiesel e dificultam as etapas de separação e purificação (formação de sabão); 2) difícil remoção do catalisador, o que encarece o produto final; 3) impossibilidade de reciclagem e geração de grande quantidade de rejeito; 4) dificuldade de recuperação da glicerina (subproduto da reação) (FUKUDA *et al.*, 2001).

Diferentemente do processo tradicional, o biodiesel pode ser produzido com bom rendimento utilizando catalisadores heterogêneos básicos. Pesquisas envolvendo o desenvolvimento destes tipos de catalisadores têm recebido atenção crescente da comunidade científica nos últimos anos (PINTO *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2009). As principais vantagens do emprego de catalisadores heterogêneos são: 1) facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional; 2) recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação; 3) recuperação do excesso de álcool por destilação e separação da glicerina do biocombustível por decantação; 4) ausência de reações paralelas como, por exemplo, a de produção de sabão; 5) possibilidade de reutilização do catalisador em novas reações.

A produção de biodiesel também pode ocorrer na presença de catalisadores ácidos (homogêneos ou heterogêneos). Entretanto, o uso de catalisadores ácidos

requer tempos maiores de reação e/ou temperaturas superiores, uma vez que a cinética neste tipo de reação é aproximadamente 6 vezes mais lenta que a obtida com catalisadores básicos. Normalmente, a escolha de catalisadores ácidos só se justifica quando a acidez livre presente no óleo vegetal (ou gordura animal) é maior do que 2,0%.

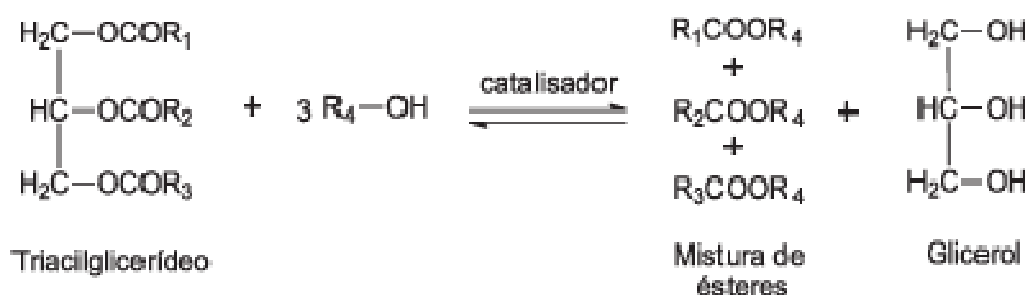


Figura 3. Equação geral para reação de transesterificação utilizando um triacilglicerídeo.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos aplicados na reação de transesterificação para a produção de biodiesel é uma área em expansão e promissora, pois pode haver diminuição com custos de produção pelo reuso do catalisador e melhores oportunidades com operação em processos contínuos (BORO *et al.*, 2012).

Na Figura 4 pode ser observada a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico (etapa 1) que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido (etapa 2). O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (etapa 3, 4 e 5).

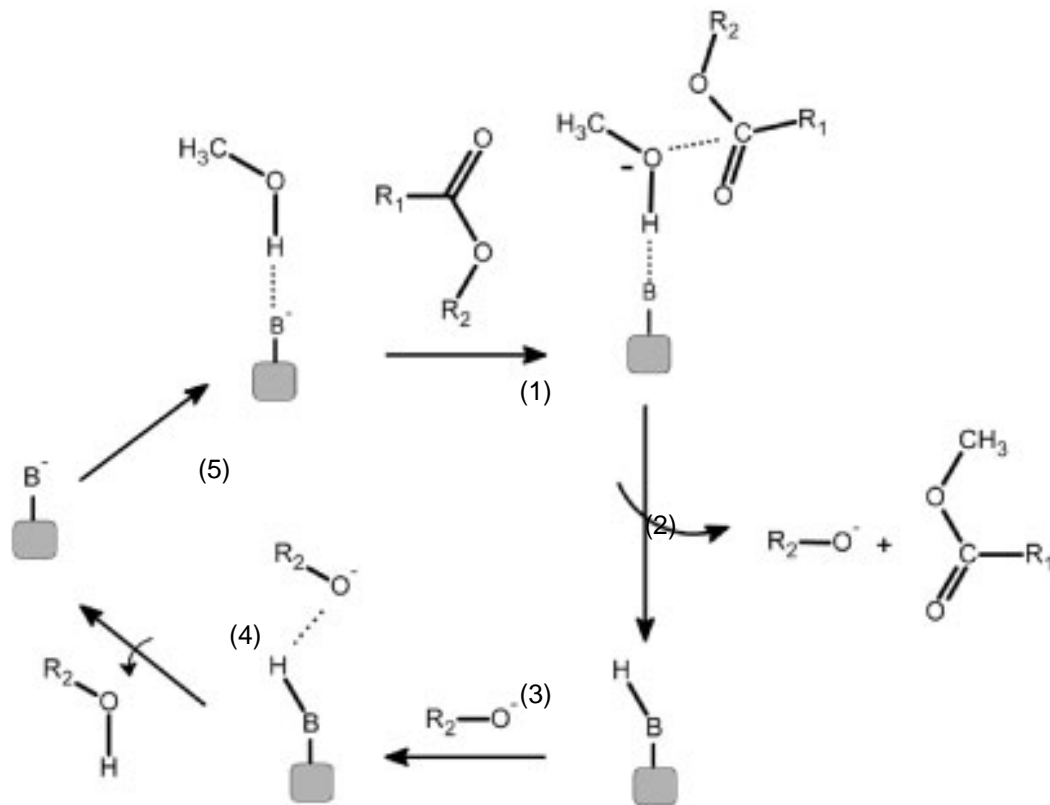


Figura 4. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo básico. B representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R₁” (CORDEIRO *et al.*, 2011).

3.3 Carcinicultura

De acordo com BARDACH (1972), a aquicultura é definida como o “cultivo de organismos aquáticos, incluindo peixes, moluscos, crustáceos, anfíbios e plantas aquáticas” e é atualmente a atividade de maior crescimento entre os setores de produção animal, sendo responsável por 40% da produção aquícola mundial e avaliada em aproximadamente 78 bilhões de dólares (KESARCODI-WATSON *et al.*, 2008). Em 2006, a produção de crustáceos atingiu 9% do total da produção aquícola mundial, o que representou 23% do valor total comercializado (FAO, 2009). Dentre os diversos ramos da aquicultura, a carcinicultura, ou criação de camarões, ocupa lugar de destaque, pois estes animais são considerados a principal commodity entre os produtos de origem aquática. Cerca de 50% dos camarões consumidos no mundo provêm de criação em cativeiro o que corresponde a aproximadamente três milhões de toneladas de camarão (FAO, 2009). No Brasil a carcinicultura é responsável pela produção anual de 65.000 toneladas de camarão sendo

desenvolvida com a espécie exótica *Litopenaeus vannamei*, entretanto, espécies nativas de camarão marinho como o *Farfantepenaeus brasiliensis* já demonstraram potencial para o cultivo (LOPES *et al.*, 2009).

Dentre a criação de camarões, os de água doce são uma das espécies que mais crescem na aquicultura mundial, e sua produção está baseada em duas espécies: *Macrobrachium rosenbergii* com 195.000 toneladas produzidas anualmente e *Macrobrachium nipponense* com 100.000 toneladas produzidas exclusivamente na China. A soma destes valores com a produção de outras espécies de *Macrobrachium* realizadas em menor escala, resulta num volume total que excede as 300.000 toneladas movimentando um valor de mais de 1,1 bilhões de dólares (VALENTI e TIDWELL, 2006).

Um dos problemas causados por essa atividade está relacionado à disposição dos seus resíduos. Cerca de 40% da massa total industrializada do camarão é descartado na forma de resíduo sólido (carapaça, conteúdo protéico, etc.) durante o processamento do crustáceo, o que promove o acúmulo de milhares de toneladas de resíduos por ano provenientes da carcinicultura no Brasil (HENNIG, 2009). Um exemplo disso é a região oeste do estado do Ceará onde cerca de 200 toneladas/mês de resíduos de camarões são despejadas em lixões dos municípios nos quais os frigoríficos que processam os camarões estão instalados. De uma forma geral, os municípios brasileiros não possuem coleta seletiva, nem aterros sanitários disponíveis para a correta disposição destes resíduos. Isto contribui para o aumento da poluição ambiental, possível contaminação dos lençóis freáticos e desenvolvimento de doenças. Considerando que os resíduos da carcinicultura são compostos basicamente pela carapaça dos camarões que possuem altos teores de quitina (15-20%), proteínas (25-40%), sais inorgânicos (cinzas 40-55%) e pigmentos carotenoides (cerca de 15%), constata-se que, além de gerarem doenças e contaminarem o meio ambiente, estão sendo desperdiçados toneladas desse produtos de grande potencial econômico (TOLAIMATE *et al.*, 2003; SHAHIDI e SYNOWIECKI, 1991).

O alto conteúdo de quitina na carapaça do camarão, somado ao existente nos demais crustáceos e outros seres vivos (como a biomassa fúngica), tornam este biopolímero o mais abundante polissacarídeo natural produzido por organismos vivos, o que potencializa o interesse pelo seu aproveitamento em outras atividades.

A quitina, Figura 5, não apresenta solubilidade em solventes usuais e para sua utilização requer modificações químicas e/ou físicas.

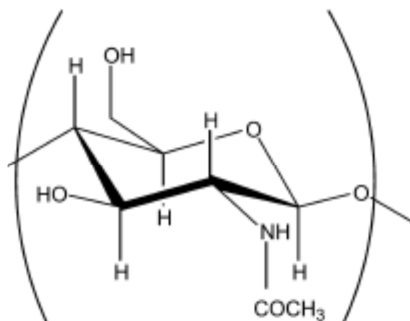


Figura 5. Estrutura da quitina (2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$) (TOLAIMATE *et al.*, 2003).

3.4 Métodos de modificação da quitina

O tratamento químico mais utilizado para modificar a quitina é o de desacetilação parcial, que resulta normalmente na obtenção de quitosana apresentada na Figura 6. Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupamentos acetamida (-NHCOCH_3) são transformados parcialmente em grupos amino (-NH_2) ao longo da cadeia polimérica. Dependendo do pH do meio, a quitosana pode ser insolúvel (pH básico) ou solúvel (pH ácido), o que determina suas propriedades e aplicações. Por se tratar de um polímero que é atóxico, biodegradável, biocompatível e que possui atividade antimicrobiana, a quitosana apresenta uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas, tais como, biotecnologia, farmacêutica, tratamento de água, cosméticos, agricultura, alimentos, têxteis, etc. (RINALDO, 2006).

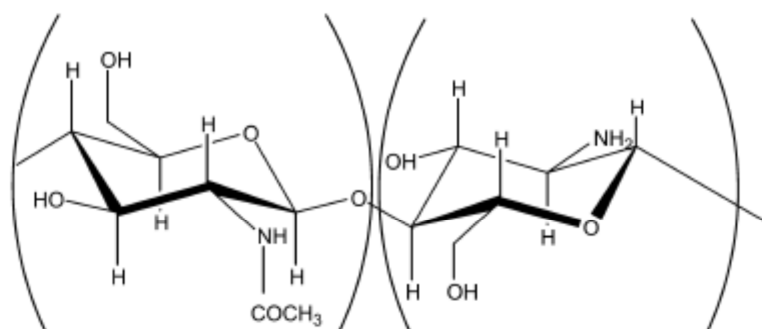


Figura 6. Estrutura química da quitosana (TOLAIMATE *et al.*, 2003).

A fim de reaproveitar a carapaça de camarão estuda-se a utilização da carapaça como catalisador, uma vez que na sua constituição está presente a quitina, substância que pode ser modificada.

Com base no trabalho de YANG *et al.*, (2009), a carbonização incompleta de carapaças, realizada a 450 °C, provoca o rearranjo da estrutura do biopolímero quitina pela evaporação do radical acetil ($-\text{CH}_3\text{CO}$), do dióxido de carbono ($-\text{CO}_2$) e moléculas de água (H_2O), formando provavelmente um estéreo polímero composto por moléculas heterocíclicas de seis membros, como mostrado na Figura 7.

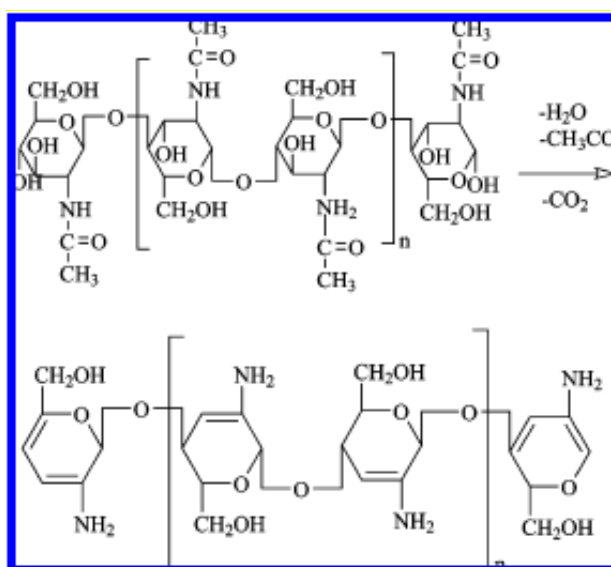


Figura 7. Transformação da molécula de quitina durante o processo de carbonização incompleta (YANG *et al.*, 2009).

Quando adicionado KF a carapaça carbonizada (CC), o potássio reage com o grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ para formar $-\text{CH}_2\text{OK}$. Isto ocorre no processo de ativação a 250 °C (YANG *et al.*, 2009).

Outro importante estudo realizado por XIE *et al.*, (2008), foi a utilização de carapaças de tartaruga seguida de carbonização incompleta, impregnada com KF e ativada em mufla elétrica. O resultado é satisfatório, quando utilizado óleo de canola, a conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos foi de 96%.

FAN e colaboradores (2012) estudou o efeito catalítico utilizando óxidos de magnésio e cálcio impregnados com fluoreto de potássio em reações de transesterificação com óleo de soja e metanol. Obtiveram-se conversões em torno

de 97,9% em ésteres metílicos utilizando 2% de catalisador, temperatura a 65°C, razão óleo de soja-metanol 1:9 com tempo de reação 2,5 horas.

De acordo com XIE *et al.*, (2006) foi preparado catalisador através da impregnação de alumina com iodeto de potássio precedida de calcinação em alta temperatura. Para as reações de transesterificação foi utilizado razão molar óleo-metanol 1:15, tempo de reação de 8 horas a 2,5% de catalisador, obtendo resultados de conversão em torno de 96% de ésteres metílicos.

Há na literatura poucos artigos citando a quitosana como um catalisador para reações de transesterificação.

KAISER *et al.*, (2013) estudou a modificação da estrutura da quitosana liofilizando-a e obtendo quitosana-criogel como catalisador em reações de transesterificação com diferentes óleos em metanol. Resultados mostram a conversão de 90% de triacilgliceróis em ésteres metílicos no tempo de reação de 8 horas na temperatura de 150 °C.

Segundo LAL *et al.*, (2012), o composto curcumina 3,4-diidropirimidona sintetizado através da condensação dos compostos: curcumina, aldeídos aromáticos e uréia, na presença de quitosana a 2% em ácido acético, foi utilizado em ensaios de transesterificação, obtendo resultados de 72% a 97% na conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos utilizando 80 minutos de reação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo das amostras

4.1.1 Preparo da carapaça pura (CP)

Foram utilizadas carapaças de camarão de água doce da espécie *Macrobrachium rosenbergii*, provenientes da atividade de carcinicultura da região de Palotina / Pr.

As carapaças permaneceram em freezer a temperatura de -10 °C até sua utilização.

As carapaças de camarão foram lavadas para remoção do excesso de material orgânico (carne, ovas, etc), em seguida foram secas a 60 °C por 24 horas, trituradas e moídas em moinho de bolas Chiarotti e tempo de moagem de 72 horas, peneiradas em peneira Tyler 325 (malha com abertura de 65 µm) até passagem completa do pó das carapaças, como mostrado na Figura 8. A amostra foi armazenada ao abrigo da luz em temperatura ambiente para posterior análise.



Figura 8. Foto da carapaça de camarão moída e peneirada (CP).

4.1.2 Preparo da carapaça carbonizada incompletamente (CC)

As carapaças em pó foram carbonizadas incompletamente em mufla elétrica a 450 °C por 2 horas, durante esse processo houve perda de moléculas orgânicas ($-\text{CH}_2\text{CO}$, CO_2) presentes na estrutura da quitina (YANG *et al.*, 2009), juntamente com moléculas de água (XIE *et al.*, 2008). Para carbonização foi realizada uma rampa de aquecimento, a temperatura foi elevada gradualmente até 150 °C permanecendo nesta temperatura por aproximadamente 30 minutos. Após, elevou-se até 300 °C tendo permanecido nesta por mais 30 minutos, e em seguida elevou-se até 450 °C permanecendo por 2 horas. Em seguida, a amostra foi novamente peneirada em peneira Tyler 325, Figura 9. A amostra foi armazenada ao abrigo da luz em temperatura ambiente para posterior análise.



Figura 9. Foto da carapaça de camarão carbonizada incompletamente (CC).

4.1.3 Preparo do catalisador (CKF)

As carapaças de camarão em pó carbonizadas incompletamente foram impregnadas com solução de fluoreto de potássio a 25% (m/m) (Synth 98,0%) em béquer e deixadas em agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A

mistura foi seca em estufa a 120 °C por 12 horas para remoção da água adsorvida na superfície do catalisador. Finalmente, o material foi ativado em mufla a 250 °C por 2 horas. (YANG *et al.*, 2009).

O catalisador CKF obtido foi mantido em dessecador, ao abrigo da luz, em temperatura ambiente, para posterior análise.

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Fisissorção de N₂

Segundo a IUPAC (1978), os sólidos porosos são classificados de acordo com as características das isotermas que apresentam no ensaio de fisissorção (adsorção/dessorção) de N₂. As amostras foram inicialmente tratadas para secagem completa e em seguida analisadas na temperatura de ebulição do N₂ líquido. A melhor forma de obtenção da área superficial de um sólido poroso é a partir da determinação do número de moléculas de um gás que podem ser adsorvidas em superfície, sendo esta informação extraída da isoterma de adsorção do material. O método B.E.T. (desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller em 1938) se baseia neste princípio e será utilizado para estimar a área superficial específica do catalisador. Em geral, quanto maior for a área superficial do catalizador, maior será a probabilidade de ocorrência de sítios ativos com potencial para a catálise.

Foi determinada a área superficial das amostras pelo método de fisissorção de N₂, utilizando informações fornecidas pelas isotermas de adsorção/dessorção e cálculos obtidos pela equação B.E.T em $p/p_0 \leq 0,3$. As análises foram realizadas no equipamento Quantachrome Co (Nova-2000). Antes da análise as amostras foram tratadas a 250 °C por 4 horas.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho apresenta um grande potencial para determinação de substâncias, pois todas as substâncias moleculares orgânicas e inorgânicas absorvem radiação na região do infravermelho (GOMES, 1986).

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro FTIR-thermo electron Corporation Nicolet IR 200 FT-IR, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 2 cm^{-1} , com 32 acumulações. Os espectros de FTIR foram obtidos usando pastilhas preparadas com KBr, previamente seco em estufa.

4.2.3 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X fornece informações quanto à qualificação, caracterização e quantificação das fases cristalinas presentes em amostras de catalisadores sólidos.

A posição angular dos picos depende das fases cristalinas constituintes da amostra, sendo que a intensidade do pico está relacionada com a abundância de cada fase na amostra e a largura dos picos está relacionada com o tamanho dos cristalitos (SCHMAL, 2011).

Utilizou-se a análise de difração de raios X para determinar qualitativamente as fases cristalinas presentes na carapaça antes e após o tratamento com fluoreto de potássio (KF), de forma a verificar possíveis alterações no grau de cristalinidade, bem como o surgimento de novas fases cristalinas após o tratamento.

As análises de difração de raios X foram realizadas em equipamento Siemens Kristalloflex, no intervalo de $4^\circ < 2\theta < 40^\circ$, com radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ nm}$, 40 kV, 40 mA), com filtro de níquel e velocidade de 0,5 $^\circ/\text{min}$.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura contribui para a visualização da microestrutura de materiais sólidos, e permite a obtenção de imagens digitais com contraste químico e aspecto tridimensional. As micrografias obtidas no MEV devem revelar a porosidade do catalisador produzido, as dimensões e os formatos de suas partículas. Além disso, a possibilidade de analisar a composição química de

microrregiões da amostra pelo uso do EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva) auxilia na qualidade da caracterização das amostras.

As micrografias foram utilizadas para determinar a morfologia e distribuição média do tamanho das partículas da carapaça pura, carapaça carbonizada e do catalisador. Ao MEV foi acoplado o sistema EDS, possibilitando a determinação da composição qualitativa e semi quantitativa das amostras. Foi utilizado na análise um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440 com sistema EDS acoplado, porta amostra de alumínio, amostra em pó dispersa em etanol com posterior secagem.

4.2.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Este é um método de análise em que o programa de temperatura tem uma parte oscilante. Durante a medição, a amostra pode alterar o seu peso devido a diferentes razões: decomposição, evaporação, mudando de propriedades magnéticas, etc. A mudança de peso é registrada pelo equilíbrio térmico e da temperatura da amostra, isto medido e coletado os sinais dependentes do tempo medidos (TG / DTG) (YANG *et al.*, 2009).

As análises termogravimétricas foram realizadas para se determinar a perda de massa em função da temperatura, bem como conhecer as temperaturas nas quais os eventos térmicos ocorrem. As amostras foram analisadas em um equipamento Seiko, modelo TG – 6300, com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, de 25 °C a 500 °C. Foram utilizados suportes de amostras de platina, em atmosfera de ar comprimido com fluxo de 200 mL/min.

4.3 Determinação dos sítios ativos básicos e basicidade das amostras CP, CC e CKF

Os sítios básicos de um catalisador heterogêneo são os responsáveis pela catálise durante as reações. Os indicadores de Hammett são utilizados para determinação da quantidade de sítios básicos em sólidos nos diversos valores de pK_{BH} .

A metodologia utilizada foi adaptada de FRAILE *et al.*, 2009 e SALINAS *et al.*, 2012, o quais os indicadores de Hammett foram utilizados.

Determinou-se quantitativamente a basicidade das amostras CP, CC e CKF. Os indicadores utilizados foram amarelo dimetil ($pK_{BH}=3,3$), vermelho neutro ($pK_{BH}=6,8$), azul de timol ($pK_{BH}=8,8$), fenolftaleína ($pK_{BH}=9,8$), 2,4-dinitroanilina ($pK_{BH}=15$). Esta análise foi realizada por titulação com solução metanólica de ácido benzóico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, onde inicialmente $0,15 \text{ g}$ de cada amostra foi agitada durante 30 minutos em agitador orbital Solab SL220, na velocidade de 230 rpm com 2 mL de solução indicadora metanólica na concentração de $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Após a titulação das amostras com solução metanólica de ácido benzóico, foi possível calcular a basicidade através das equações 1 e 2.

$$C_{H+} = C_{ab} \times V_g \quad (1)$$

$$B = \frac{C_{H+}}{M} \quad (2)$$

onde,

C_{H+} = Quantidade de matéria de ácido no volume de solução usado na titulação (em mol.L^{-1}).

C_{ab} = Concentração da solução metanólica de ácido benzoico (em mol.L^{-1}).

V_g = Volume de solução gasta na titulação (em L).

M = Massa da amostra a ser determinada a basicidade (em g).

B = Basicidade da amostra (dada em mmol.g^{-1}).

4.4 Ensaios reacionais

As reações de transesterificação foram realizadas em reator batelada produzido com material de aço inox com volume de 50 cm^3 contendo manômetro para registro da pressão autógena, agitação magnética e aquecimento em banho de óleo, como mostrado na Figura 10.

Os reagentes compostos por óleo de soja refinado comercial (Leve[®]), metanol (Vetec[®] 99,9%) e catalisador, com massa e/ou volume previamente

determinados foram inseridos no reator. Na sequência o reator foi fechado e imerso em banho de óleo durante 3 horas. Após completar o processo de resfriamento o reator foi aberto e os ésteres metílicos foram purificados.



Figura 10. Foto do reator batelada utilizado.

4.4.1 Ensaios preliminares

Reportando-se a literatura de YANG *et al.*, (2009) foram realizados ensaios preliminares com as amostras CP, CC e CKF nas condições reacionais: i) razão molar óleo de soja:metanol 1:9 (massa molar do óleo de soja considerada foi de 846 g.mol⁻¹); ii) concentração do catalisador de 2,5% (m/m) em relação a massa de óleo de soja perfazendo 20 g de óleo; iii) tempo de reação utilizado de 3 horas; iv) temperatura de 85 °C.

4.5 Separação e purificação dos produtos

Ao final da reação de transesterificação, os produtos (fase superior rica em ésteres + fase inferior formada pelo catalisador + fase intermediária composta majoritariamente por glicerol) foram transferidos para tubos e centrifugados a 3000 rpm por 15 min (Figura 11). A fase rica em ésteres foi separada utilizando uma pipeta de Pasteur, e tratada com Na₂SO₄ anidro (Vetec[®] 99,9%) para remoção de

umidade, evitando assim uma possível reação de saponificação até a realização da análise cromatográfica. A fração rica em ésteres foi centrifugada novamente por 15 minutos a 3000 rpm, e o excesso de metanol foi removido em evaporador rotativo.

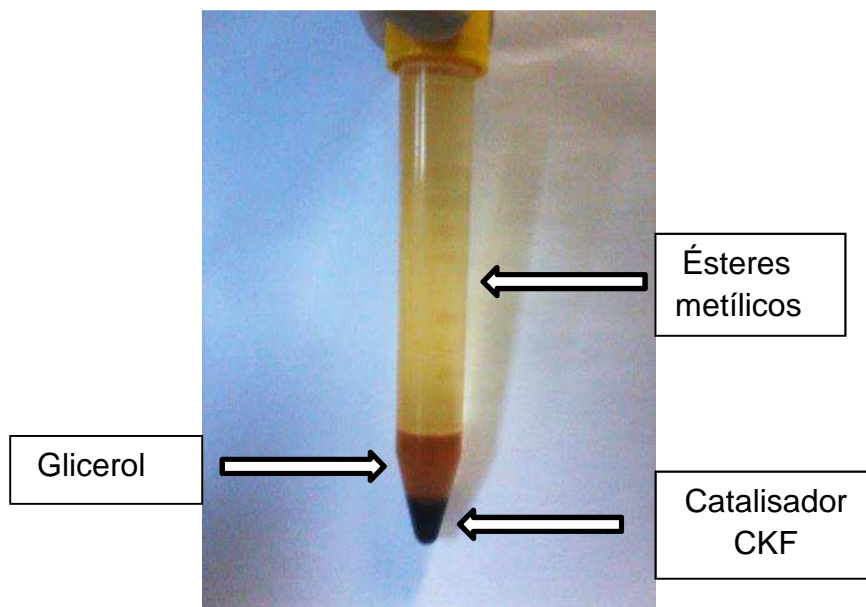


Figura 11. Produto da reação de transesterificação logo após o término.

4.6 Análise estatística

Para conhecer as melhores condições reacionais que podem ser utilizadas na conversão de óleo de soja em ésteres metílicos, foi utilizado o programa estatístico Design Expert 7.1 utilizando o pacote de superfície de resposta (RSM) - planejamento fatorial Box-Behenker para o catalisador CKF.

Com o planejamento experimental tem-se a possibilidade de identificar a influência das variáveis reacionais sobre a taxa de conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos. As variáveis selecionadas foram: razão molar óleo:metanol, porcentagem de catalisador e temperatura de reação.

No presente trabalho foram estudados 3 parâmetros (temperatura, razão molar óleo: metanol, catalisador) em 3 níveis e 4 replicatas no ponto central, totalizando 16 ensaios reacionais.

A Tabela 1 mostra as condições dos três fatores utilizados nas reações de transesterificação e 2 níveis com ponto central. Em todas as reações a quantidade de óleo de soja utilizado foi de 20 g.

Tabela 1. Condições utilizadas no planejamento experimental.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	65	75	85
Razão Molar (óleo-metanol)	1:6	1:7,5	1:9
Catalisador (%)	1,5	2,25	3,0

4.7 Análise cromatográfica dos ésteres metílicos de ácidos graxos

A verificação da conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos foi realizada por cromatografia gasosa. Esta técnica possibilita a quantificação de compostos através da comparação de padrões existentes.

A porcentagem de ésteres metílicos foi determinada usando um cromatógrafo gasoso Thermo TRACE CG Ultra, equipado com injetor automático PTV (Programa de Temperatura de Vaporização). Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida 5% fenil (10m x 0,32mm di x 0,1µm de filme), conectada a uma pré coluna de sílica fundida (5m x 0,53mm di). A coluna foi mantida a 50 °C por 1 minuto, em seguida aquecida a taxa de 15 °C.min⁻¹ até 180 °C. Em seguida, foi aquecida até 230 °C numa taxa de 7 °C.min⁻¹ e finalmente aquecida até 370 °C numa taxa de 30 °C.min⁻¹ e mantida por 8 min. O injetor foi mantido a 60 °C durante 1 minuto, em seguida foi aquecido numa taxa de 14,5 °C.seg⁻¹ até 370 °C, o qual foi mantido por 30 minutos. A taxa de fluxo do gás de arraste (H₂), gás auxiliar (N₂) e os gases de detector de chama (H₂ e ar sintético) foram 1,2 mL.min⁻¹, 30 mL.min⁻¹, 35 mL.min⁻¹ e 350 mL.min⁻¹, respectivamente.

A análise foi realizada de acordo com o método proposto por SANTOS JUNIOR e colaboradores (2013) com calibração de padrão interno. Foi pesado em frasco âmbar 0,100g (± 0,001 g) da amostra e adicionado 0,100µL de tricaprín em piridina (8 mg.mL⁻¹ padrão interno, Supelco® 99,9%,) e 1,0 mL do padrão interno C23:0 (tricosanoato de metila 10 mg.mL⁻¹, Sigma® 99,0%). No mesmo frasco foi adicionado 100µL de MTSFA (N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide, Fluka® 98,5%) para acilação do monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) e triacilglicerol

(TAG) que possam estar presentes na amostra. A mistura foi armazenada ao abrigo da luz e a temperatura ambiente por 20 minutos, em seguida foram adicionados 8,0 mL de iso-octano P. A. (Anidrol[®]). Foi coletada uma alíquota de 1,0 µL e injetado no cromatógrafo para quantificação dos MAG, DAG, TAG e ésteres metílicos e suas concentrações (m/m%) foi calculado usando a equação 3:

$$C \left(\frac{m}{m} \% \right) = \frac{\left[\frac{A}{A_{pi}} - b \right] \times M_{pi} \times 100}{a \times m} \quad (3)$$

onde,

C= porcentagem de TAG, DAG e MAG presente na amostra;

A= somatório das áreas dos picos de TAG, DAG e MAG;

A_{pi}= área do pico do padrão interno;

M_{pi}= massa do padrão interno;

m= massa da amostra (mg);

a= inclinação da curva de calibração para TAG, DAG e MAG;

b= intercepto da curva de calibração para TAG, DAG e MAG.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram calculados de acordo com a equação 4:

$$C = \frac{[\sum A - A_{si}]}{A_{si}} \times \frac{[C_{si} \times V_{si}]}{m} \times 100\% \quad (4)$$

onde,

C= conteúdo de ésteres metílicos (m/m%);

A= área do pico do éster;

A_{si}= área do pico do padrão interno (tricosanoato de metila – C23:0);

C_{si}= concentração (mg.mL⁻¹) da solução de tricosanoato de metila;

V_{si}= volume (mL) da solução de tricosanoato de metila;

m= massa da amostra (mg).

4.8 Ensaio de lixiviação e teste catalítico

No ensaio de lixiviação aproximadamente 1,0 g de CKF foi pesado e colocado em papel filtro (fechado com “clips” formando pequenos pacotes). A amostra permaneceu em refluxo por 10 horas em soxhlet na presença de 150 mL de metanol. Na sequência, a amostra foi seca em estufa e o papel filtro com a amostra pesada novamente para avaliação da perda de massa. Com o metanol resultante foi analisado o teor de potássio de forma a identificar uma possível lixiviação. A análise para determinar o teor de potássio foi realizada no espectrofotômetro de absorção atômica Analytikjena novAA 300 (software winAAS), com resolução $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, operando com gás liquefeito de petróleo na pressão de 0,8 bar para geração da chama. A calibração do sistema foi realizado com 5 padrões de KCl ultrapuro (J. T. Baker®) nas concentrações 0,6; 1,3; 2,6; 3,9 e 5,2 mg.L^{-1} .

Foi realizado teste catalítico com o catalisador lixiviado nas condições otimizadas com base nos resultados do planejamento experimental realizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão presentes na carapaça de camarão, quitina, proteínas, fibras, cálcio e fosfatos. A quitina corresponde a 69% do peso total da carapaça (YANG *et al.*, 2009).

No processo de limpeza das carapaças CP até o preparo do catalisador CKF impregnado e ativado foi observada perda de aproximadamente 60% da massa inicial das carapaças de camarão.

5.1 Caracterização das amostras

5.1.1 Fisissorção de N₂

Os resultados de fisissorção de N₂ revelaram que o processo de carbonização incompleta aumentou em 9,64% a área superficial do material, o que está relacionado à eliminação de alguns compostos como o dióxido de carbono (-CO₂) durante o tratamento térmico resultando na formação de poros no material, aumentando sua área superficial (Tabela 2). Houve uma diminuição da área superficial depois do tratamento das carapaças de camarão com KF.

Tabela 2. Resultados de BET de CP, CC e CKF.

Amostras	Área (m ² .g ⁻¹)
CP	36,444
CC	37,787
CKF	3,808

A redução da área superficial ocorre devido ao preenchimento dos espaços vazios pelo fluoreto de potássio.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras de CP, CC e CKF foram analisadas por espectroscopia no infravermelho na região de 400 a 4000 cm^{-1} . A Figura 12 representa o espectro das amostras CP, CC e CKF.

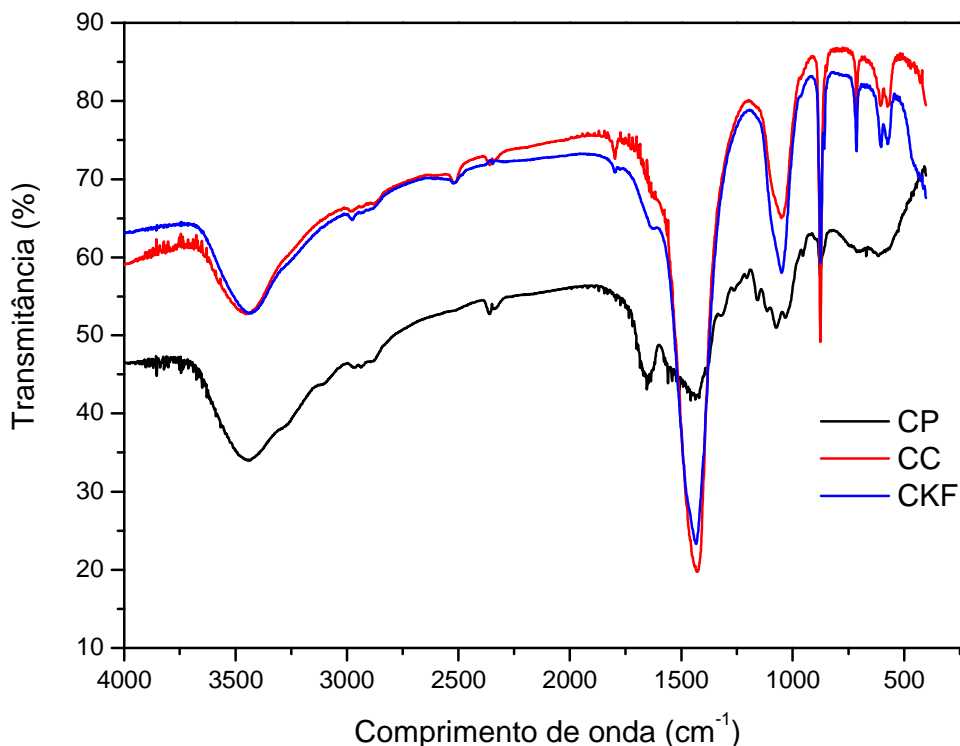


Figura 12. Espectro de infravermelho das amostras CP, CC e CKF.

No espectro de CP a banda em 1600 cm^{-1} é característica de ligações O-H da água fisissorvida (YANG *et al.*, 2009). Pode ser verificado que esta banda é suprimida em CC e CKF, o que evidencia a evaporação de moléculas de H_2O da estrutura da quitina.

Após a carbonização incompleta, em CC e CKF a banda em 600 cm^{-1} é característica de grupamentos fosfatos (PO_4^{3-}). As carapaças de crustáceos são ricas em fósforo. A absorção em 1050 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de C-O do grupo molecular $-\text{CH}_2\text{O}$ (XIE *et al.*, 2008). A banda em 1450 cm^{-1} bem evidenciada é relacionada a estiramentos de vibração angular simétrica de $-\text{CH}_2$ do grupamento $-\text{CH}_2\text{O}$.

5.1.3 Difração de raios X

Foram realizadas análises de difração de raios X nas amostras CP, CC e CKF, representados pela Figura 13.

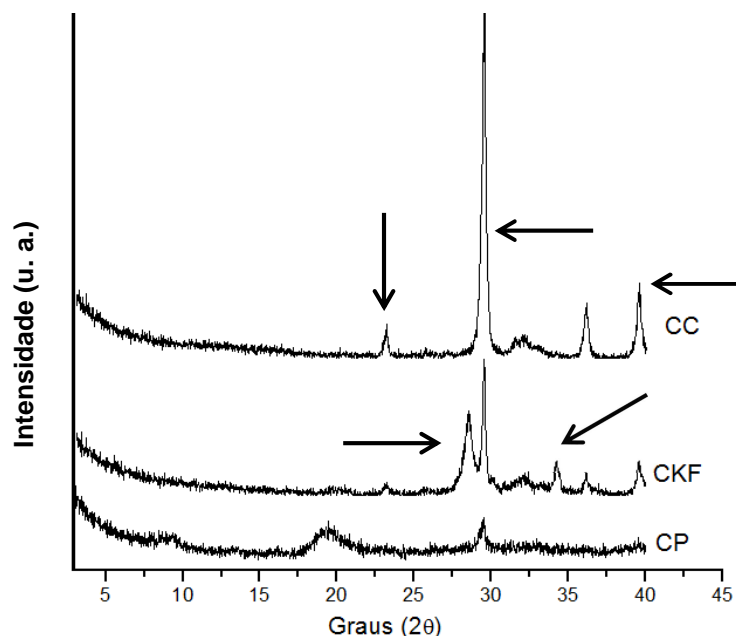


Figura 13. Difratomogramas das amostras CP, CC e CKF.

De acordo com a Figura 13 o difratograma da amostra CP é característico de material amorfo, pois o pico que lhe confere característica cristalina é de pequena intensidade.

A etapa de carbonização incompleta (amostra CC) aumenta o caráter cristalino do material, de acordo com os picos em $2\theta = 23^\circ$, $29,5^\circ$ e $39,6^\circ$, característica de materiais com cálcio (SILVA e DEBACHER, 2010). Em $2\theta = 29,5^\circ$ tem-se um pico característico de fase cristalina de carbonato de cálcio (CaCO_3) (REZAEI, *et al.*, 2013).

Novos picos na estrutura cristalina são observados em $2\theta = 28,6^\circ$ e $34,5^\circ$ após o tratamento com KF. Este resultado mostra que depois da impregnação e ativação com KF a cristalinidade da estrutura diminui (XIE *et al.*, 2008). Sendo assim, houve a formação de novas fases cristalinas resultante da combinação entre os íons K^+ e/ou F^- com a estrutura obtida após a carbonização incompleta, sendo observada paralelamente a redução da intensidade dos picos cristalinos presentes na amostra carbonizada incompletamente.

Não foram observados picos cristalinos atribuídos ao KF, o que provavelmente está associado à sua elevada dispersão sobre a superfície do catalisador.

Na análise de DRX os picos observados em $2\Theta = 28,6^\circ$ e $34,5^\circ$ também foram encontrados por YANG e colaboradores (2009) em carapaças carbonizadas incompletamente após tratamento com KF.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras permite a visualização de diferenças na morfologia dos diferentes catalisadores e modificações que podem ocorrer quando realizado a impregnação com fluoreto de potássio.

A micrografia da amostra CP e CC estão indicadas na Figura 14. Pode-se notar que com a carbonização incompleta das carapaças houve um aumento no número de poros dessa estrutura.

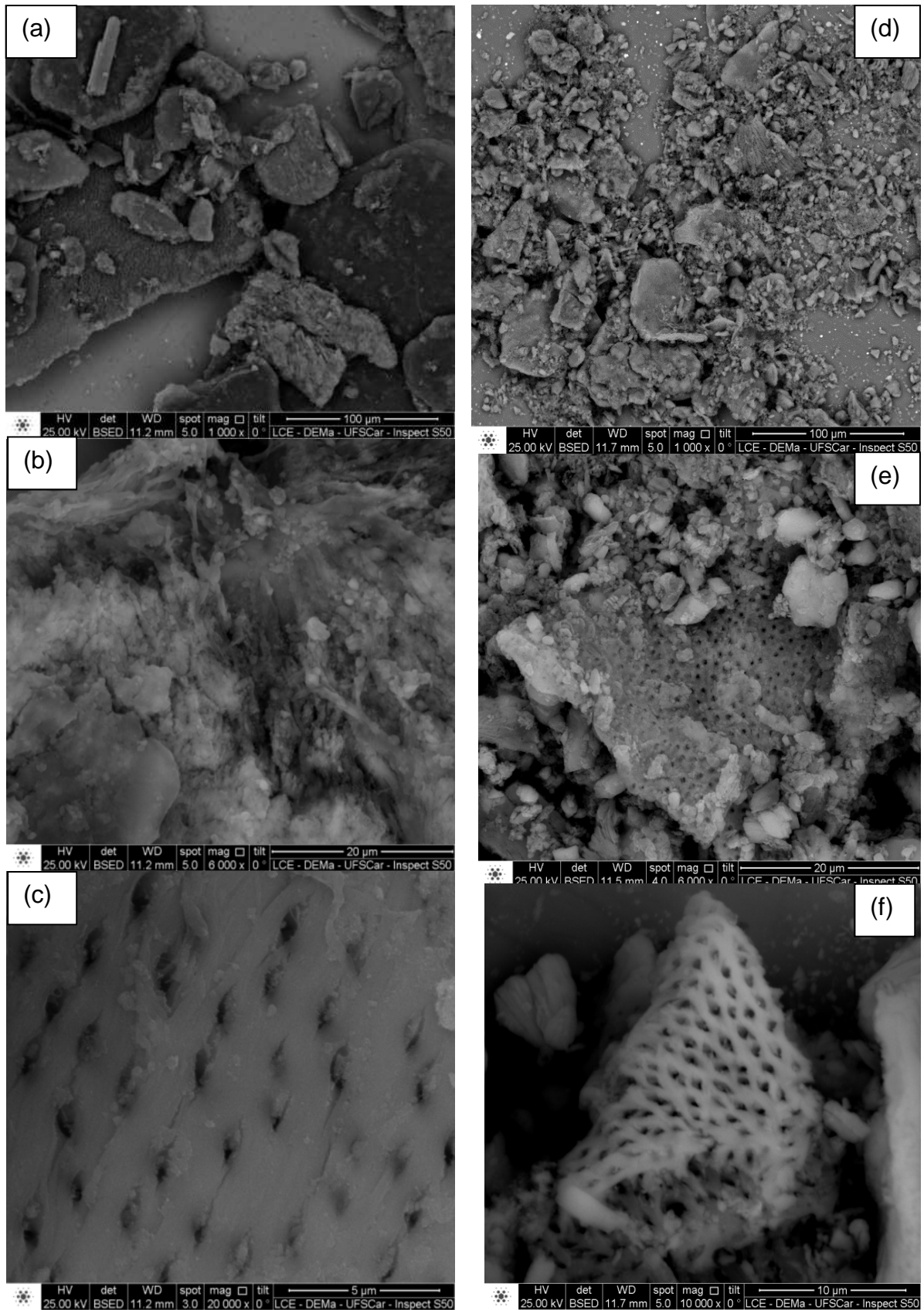


Figura 14. Micrografias da amostra CP (a) aumento de 1000 x, (b) aumento de 6000 x e (c) detalhe de poros com aumento de 20.000 x, e para amostra CC (d) aumento de 1000 x, (e) aumento de 6000 x e (f) detalhe de poros com aumento de 10.000 x.

Na micrografia apresentada na Figura 15 podemos notar que a impregnação foi eficaz, pois os poros encontrados no catalisador CC, Figura 14 (e) e (f), foram preenchidos com flúor e potássio, quando comparados com a Figura 15 (b), resultando na redução da área superficial do catalisador CKF.

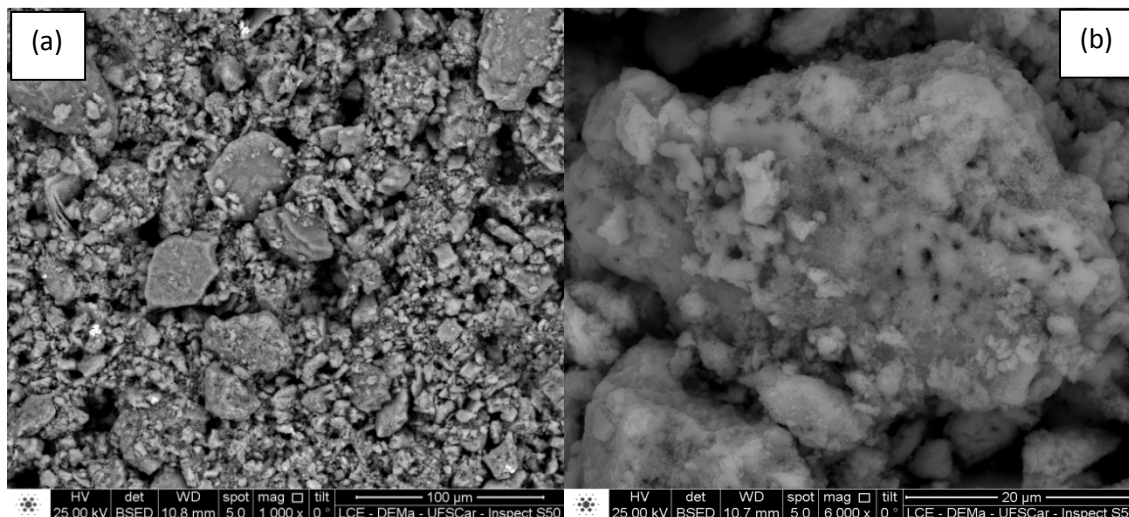


Figura 15. Micrografias da amostra CKF. (a) aumento de 1000 x e (b) detalhe de poros com aumento de 6000 x.

Considerando que a carapaça contém $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 (REZAEI *et al.*, 2013) e KF que foi adicionado na carapaça carbonizada incompletamente, é possível que o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e/ou CaCO_3 tenha reagido com KF para formar um sólido inorgânico básico durante a ativação do processo (YANG *et al.*, 2009).

O sistema EDS permitiu analisar as amostras semi-quantitativamente. Na Tabela 3 encontra-se a composição química das amostras e, pode-se observar que o conteúdo orgânico da carapaça de camarão foi reduzido em aproximadamente 20% durante o processo de carbonização incompleta, o qual pode ser atribuído à decomposição de proteína e evaporação dos radicais acetil ($-\text{CH}_3\text{CO}$), dióxido de carbono (CO_2) presentes na estrutura da quitina.

Tabela 3. Composição química (EDS) de CP, CC e CKF.

Elementos (%)	Amostras		
	CP	CC	CKF
Carbono (C)	47,18	23,48	17,29
Oxigênio (O)	42,89	51,10	34,55
Flúor (F)	-	-	21,20
Potássio (K)	0,04	-	5,41
Cálcio (Ca)	3,59	13,30	14,95
Magnésio (Mg)	0,42	1,28	1,08
Fósforo (P)	0,99	3,95	3,18

Alumínio	4,89	6,89	2,36
Total	100,00	100,00	100,00

Com o objetivo de obter maior percepção dos elementos químicos presentes nas amostras, as imagens apresentadas nas Figuras 16 e 17 foram obtidas por meio de mapeamento de elementos químicos por energia dispersiva (EDS), com o objetivo de identificar a presença e a distribuição espacial dos elementos químicos.

Na amostra CC observa-se mais evidentemente o carbono (Figura 16 (b1)), quando comparada à amostra CP (Figura 16 (a1)), onde existem grupos que dificultam sua percepção. Para o elemento oxigênio o mesmo é observado, onde na amostra CC este elemento é melhor visualizado. A impregnação com KF também prejudica a percepção destes elementos.

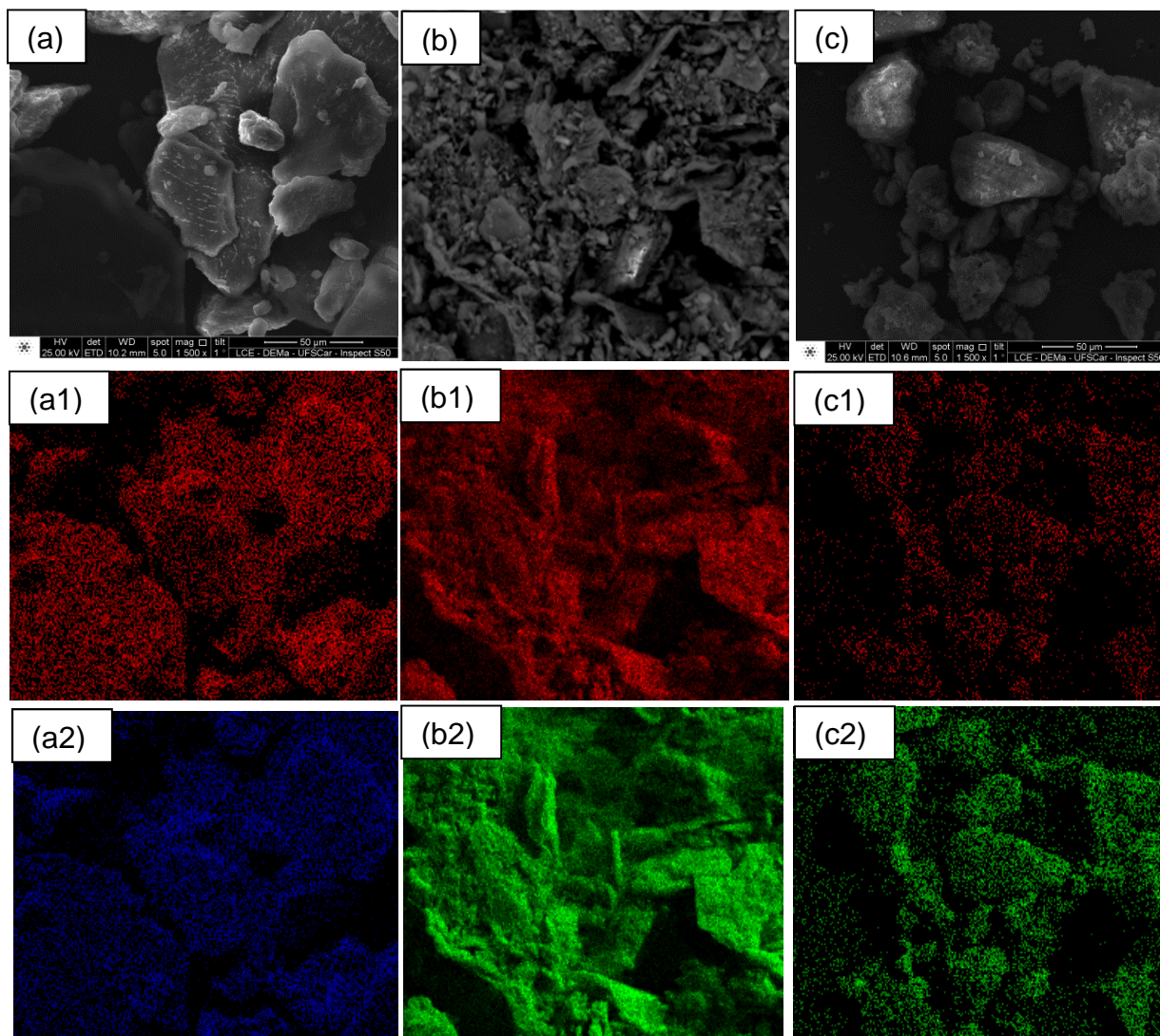


Figura 16. Micrografias sem mapeamento de (a) CP, (b) CC e (c) CKF. Micrografia com mapeamento do elemento químico carbono para (a1) CP, (b1) CC, (c1) CKF e com mapeamento do elemento químico oxigênio (O) para (a2) CP, (b2) CC, (c2) CKF.

Podemos perceber que após a impregnação de CC com KF aumentou-se significativamente a quantidade de K e F, indicando que estas espécies encontram-se impregnadas, como mostrado na Figura 17.

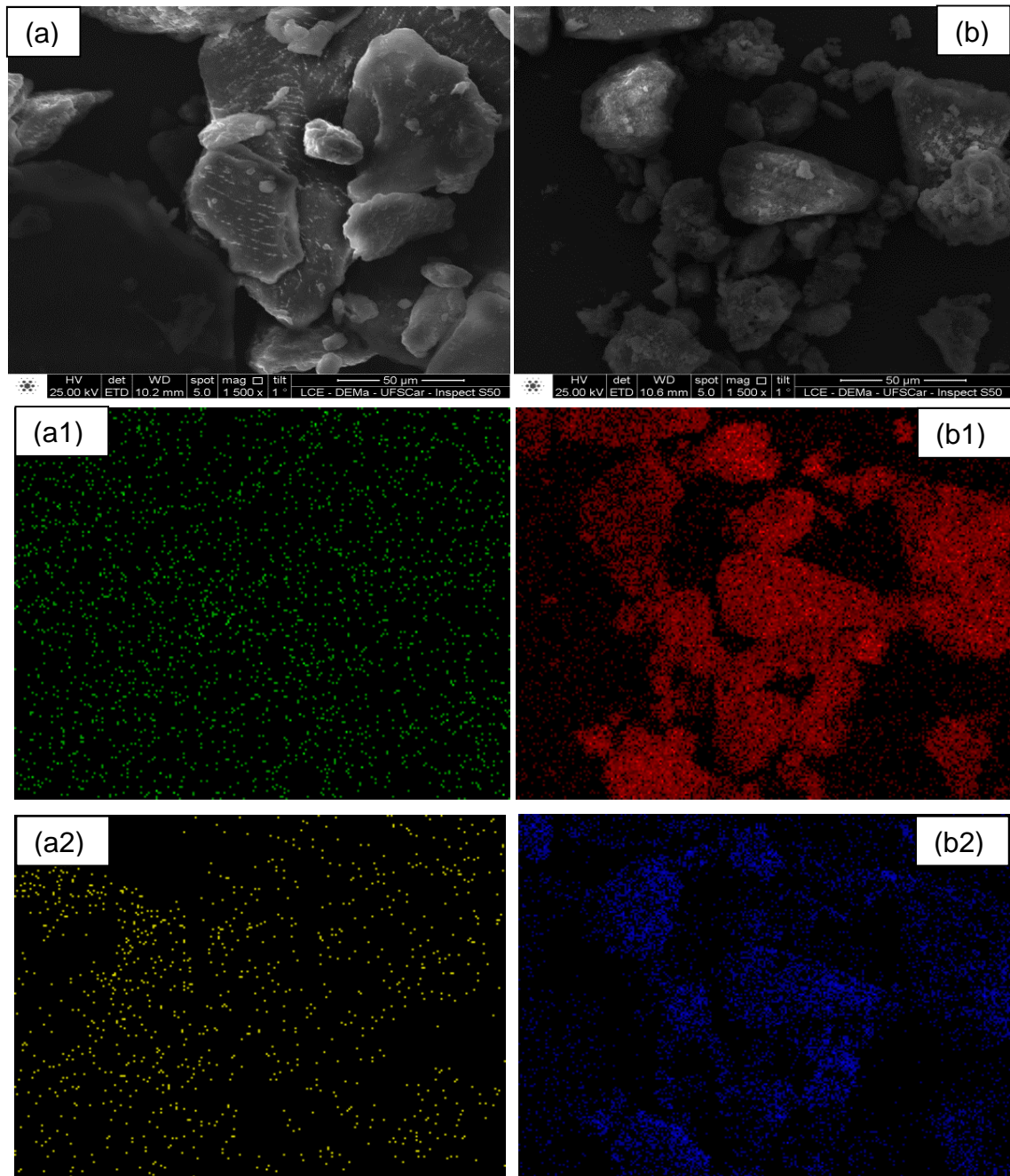


Figura 17. Micrografias sem mapeamento de (a) CP, (b) CKF. Micrografia com mapeamento do elemento químico potássio (K) para (a1) CP, (b1) CKF e elemento químico flúor (F) para (a2) CP, (b2) CKF.

5.1.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A estabilidade térmica das amostras foram examinadas por análises termogravimétricas. Na Figura 18 é apresentada a curva termogravimétrica da amostra CP, no qual há uma perda de massa em torno de 12% na temperatura até 200 °C, o que é atribuído à água adsorvida (umidade).

Constata-se uma perda de massa de aproximadamente 20% nas temperaturas entre 280 °C e 390 °C, evento relacionado a evaporação de radicais acetil ($-\text{CH}_3\text{CO}$), dióxido de carbono ($-\text{CO}_2$) e moléculas de água presentes na estrutura molecular da quitina e conseqüentemente a formação de poros na estrutura cristalina.

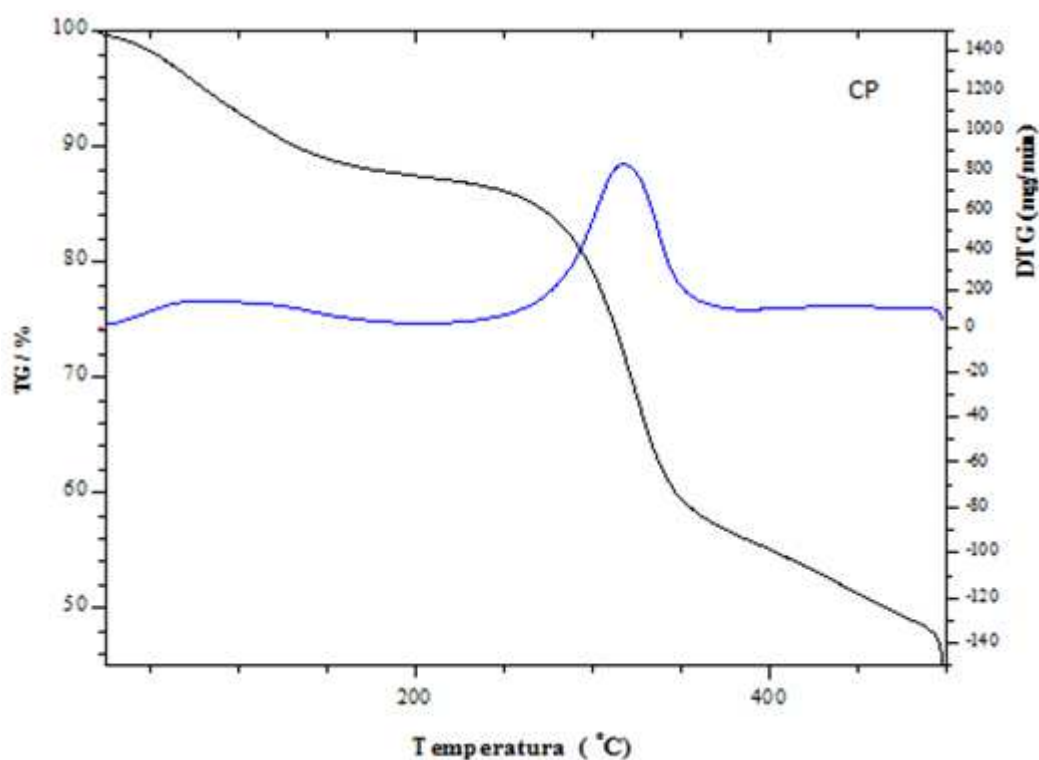


Figura 18. Análise de TG da amostra CP.

Como mostra as Figuras 19 e 20, a amostra CC e CKF possuem boa estabilidade térmica. A perda de massa é aproximadamente zero entre 70 e 100 °C (temperatura de reação de transesterificação).

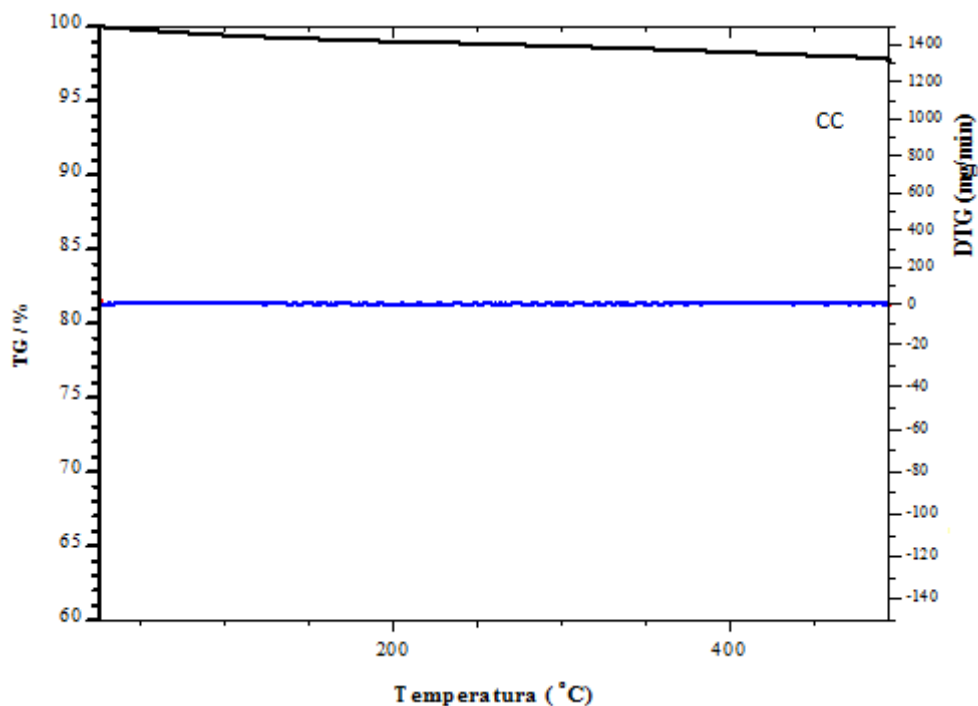


Figura 19. Análise de TG da amostra CC.

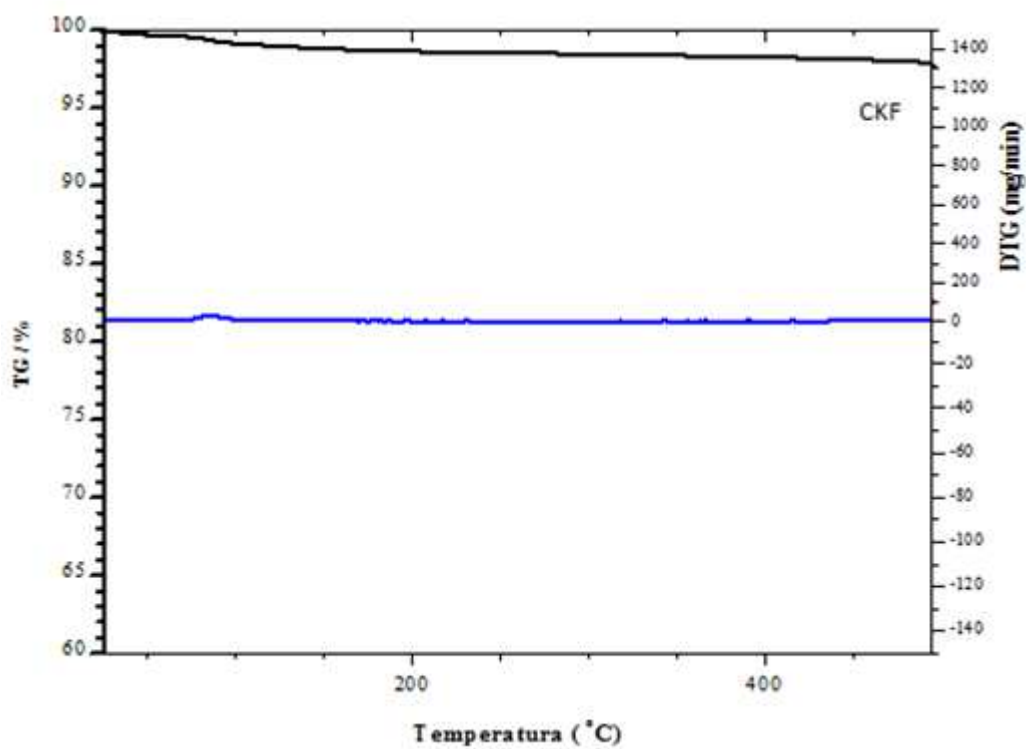


Figura 20. Análise de TG da amostra CKF.

Comparando-se as amostras CP e CKF, na mesma faixa de temperatura, pode-se notar que a amostra CP possui uma perda de massa de aproximadamente 6% entre 70 °C e 90 °C enquanto que na CKF não há perda de massa. Portanto,

nessa faixa de trabalho mostrada na Figura 20, a amostra CKF não sofre degradação térmica.

5.2 Determinação da basicidade das amostras

A técnica de titulação de Hammett foi utilizada para determinar quantitativamente o número de sítios básicos presentes nos catalisadores.

A partir dos resultados de cada amostra CP, CC e CKF, identificou-se a basicidade e a quantidade de sítios básicos totais. Os resultados se encontram na Tabela 4, onde os indicadores de Hammett utilizados estão representados pelos respectivos intervalos de pK_{BH} , obedecendo a seguinte ordem: Amarelo dimetil ($pK_{BH}=3,3$), Vermelho neutro ($pK_{BH}=6,8$), Azul de timol ($pK_{BH}=8,8$), Fenolftaleína ($pK_{BH}=9,8$) e 2,4-dinitroanilina ($pK_{BH}=15$).

Tabela 4. Basicidade e sítios básicos totais das amostras de CP, CC e CKF.

Amostra	Basicidade (mmol.g^{-1})					Total
	$pK_{BH}=3,3$	$pK_{BH}=6,8$	$pK_{BH}=8,8$	$pK_{BH}=9,8$	$pK_{BH}=15,0$	
CP	-	0,0430	-	-	-	0,0430
CC	-	0,0230	-	-	-	0,0230
CKF	-	-	-	0,0290	-	0,0290

Não foram detectados sítios básicos em pK_{BH} acima de 6,8 para as amostras CP e CC, indicando que as mesmas não possuem basicidade com força muito elevada. O catalisador CKF foi a única amostra que indicou sítios ativos básicos em $pK_{BH}=9,8$ possuindo portanto sítios com maior força básica, embora possua número de sítios básicos inferior à amostra CP. Neste caso, é possível que mesmo apresentando número de sítios ativos inferior à amostra CP, a amostra CKF seja caracterizada como a mais básica, uma vez que os seus sítios ativos presentes possuem maior força básica ($pK_{BH}=9,8$).

5.3 Caracterização dos ésteres metílicos

Após a caracterização das três amostras, realizou-se ensaios catalíticos preliminares com os CC, CP e CKF, onde somente o catalisador CKF mostrou-se eficiente para conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos, portanto selecionou-se o catalisador CKF para estudos nas reações de transesterificação. Nas amostras CP e CC não atuaram como catalisadores, já que não foi observada separação de fases dos produtos (ésteres + glicerol + catalisador) como ocorreu com a amostra CKF.

Para delinear o experimento da conversão de triacilglicerol em ésteres metílicos, foi realizado um teste preliminar com o catalisador CKF nas seguintes condições: razão molar óleo de soja-metanol 1:9, catalisador a 2,5% e temperatura de 85 °C. O resultado de éster metílico obtido foi de 80,93% e, com base neste ensaio fez-se o planejamento fatorial.

Após realizados os ensaios reacionais foram calculados as porcentagens de MAG, DAG e TAG para as 16 reações conforme demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados para monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol para 16 ensaios reacionais.

Ensaios	MAG (m/m%)	DAG (m/m%)	TAG (m/m%)
1	19,83	18,91	17,73
2	18,74	13,96	12,93
3	13,28	16,61	22,65
4	12,92	3,02	4,80
5	22,20	20,79	25,89
6	11,77	8,40	6,88
7	14,62	5,18	12,42
8	7,82	5,47	3,74
9	20,14	15,63	16,89
10	16,50	10,37	9,54
11	14,43	11,13	10,38
12	11,58	7,49	6,22
13	17,38	11,89	10,77
14	16,90	11,39	10,05
15	14,54	9,67	8,69
16	17,44	12,95	11,37

Os dados de conversão dos 16 ensaios foram adicionados ao programa, conforme Tabela 6 e gerado a Tabela de ANOVA (Tabela 7) e alguns gráficos, como apresentados abaixo:

Tabela 6: Box-Benker design avaliado com 3 parâmetros e 4 replicatas no ponto central, com resultado de rendimento para a produção de ésteres metílicos.

Ensaio	Temp.(°C)	Razão Molar	Catalisador (%)	Conversão (%)	
				Obtido	Previsto
1	65,0	1:6	2,25	51,74	48,56
2	85,0	1:6	2,25	55,79	55,54
3	65,0	1:9	2,25	47,07	47,31
4	85,0	1:9	2,25	70,50	73,67
5	65,0	1:7,5	1,50	52,12	52,81
6	85,0	1:7,5	1,50	72,96	70,71
7	65,0	1:7,5	3,00	63,03	65,27
8	85,0	1:7,5	3,00	81,40	80,71
9	75,0	1:6	1,50	46,62	49,11
10	75,0	1:9	1,50	64,00	63,07
11	75,0	1:6	3,00	64,94	65,87
12	75,0	1:9	3,00	71,27	68,78
13	75,0	1:7,5	2,25	59,22	61,52
14	75,0	1:7,5	2,25	59,33	61,51
15	75,0	1:7,5	2,25	61,07	61,52
16	75,0	1:7,5	2,25	61,45	61,52

Os parâmetros avaliados pela conversão dos ésteres metílicos foi testado ao nível de 95% de significância. Os parâmetros mais significativos foram temperatura e catalisador e a interação de dois parâmetros foi maior para a interação temperatura versus razão molar, o qual pode-se observar através dos valores de soma e média quadrática na Tabela de ANOVA (Tabela 7).

Tabela 7. Análise de variância calculado pelo modelo para produção de ésteres metílicos.

Análise de variância – ANOVA para ajuste do modelo quadrático aos dados da Tabela 4.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F - Valor	p - Prob. > F	
Modelo	1323,51	9	147,06	11,58	0,0037	Significante
A – Temp	555,94	1	555,94	43,76	0,0006	
B – Razão	142,38	1	142,38	11,21	0,0155	
C – Catal	252,45	1	252,45	19,87	0,0043	
AB	93,90	1	93,90	7,39	0,0347	
AC	1,53	1	1,53	0,12	0,7408	
BC	30,53	1	30,53	2,40	0,1721	
A ²	0,18	1	0,18	0,014	0,9084	
B ²	119,08	1	119,08	9,37	0,0222	
C ²	127,52	1	127,52	10,04	0,0194	
Resíduo	76,22	6	12,70			Não significante
Falta de Ajuste	45,42	3	15,14	1,48	0,3785	
Erro Puro	30,79	3	10,26			
Total	1399,73	15				
Coeficiente de Correlação (R ²)			0,9455			
Coeficiente de Variação (CV%)			5,77			

O modelo matemático gerado pelo programa, para este conjunto de dados foi o modelo quadrático, o qual foi testado através de análise de variância (ANOVA) ao nível de significância de 5%. Pode-se discutir que o modelo é significativo aplicando o **teste F** (razão entre duas variâncias, em que uma delas é de distribuição aleatória), onde sempre que o valor de F calculado for maior que o F tabelado (F-valor), e o valor de p muito menor, isto indica que o modelo é significativo. Conforme visto na tabela de ANOVA o $F_{cal} = 11,58 > F_{tab\ 95, 9, 6} = 4,10$ (valor com base na regressão e resíduo, onde 9 e 6, são os graus de liberdade para regressão e resíduo respectivamente), portanto o modelo é significativo.

O modelo é bom pois explica 94,55% de um total de 96,75%.

Abaixo a equação para o modelo quadrático:

$$\begin{aligned} \text{Conversão (\%)} = & + 13.83906 - 1.72425 * \text{Temp} + 20.48750 * \text{Razao} \\ & - 13.08833 * \text{Cata} + 0.32300 * \text{Temp} * \text{Razao} - 0.082333 * \text{Temp} * \text{Cata} - 2.45556 \\ & * \text{Razao} * \text{Cata} + 2.13750E^{-3} * \text{Temp}^2 - 2.42500 * \text{Razao}^2 + 10.03778 * \text{Cata}^2 \end{aligned}$$

Na Figura 21 é apresentado o gráfico de valores previstos pelo modelo versus valores obtidos na reação de transesterificação, o qual pode-se observar pontos próximos a reta indicando baixa dispersão.

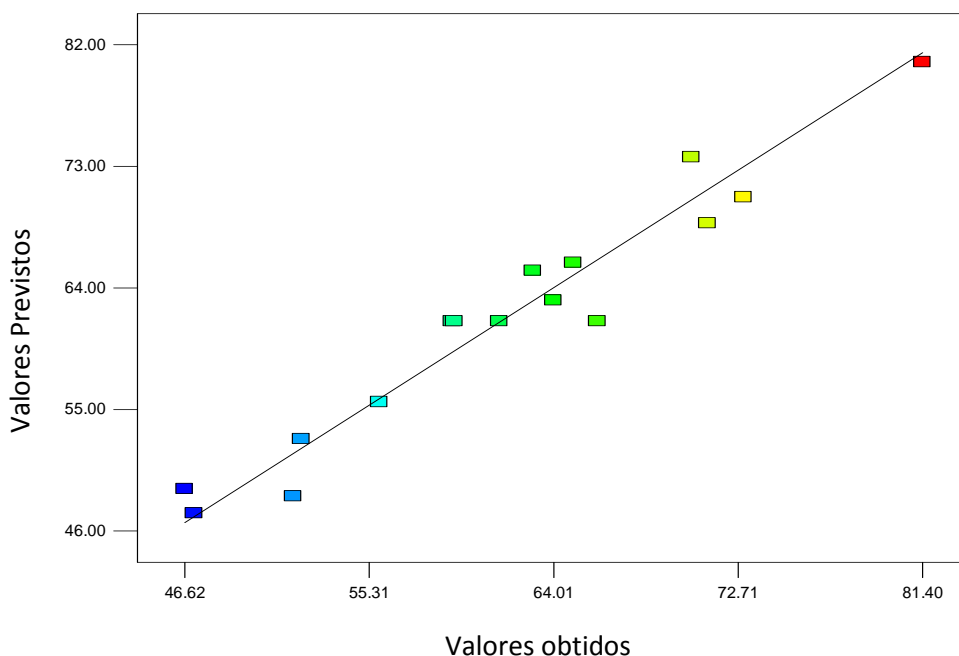


Figura 21. Valores obtidos no ensaios versus valores previstos pelo modelo.

O programa Desing Expert gerou gráficos de superfície de resposta em termos dos parâmetros (temperatura, catalisador e razão molar óleo-metanol) e

estão representados em diagramas tridimensionais nas Figuras 22-24, os quais mostra os efeitos dos parâmetros na produção de ésteres metílicos.

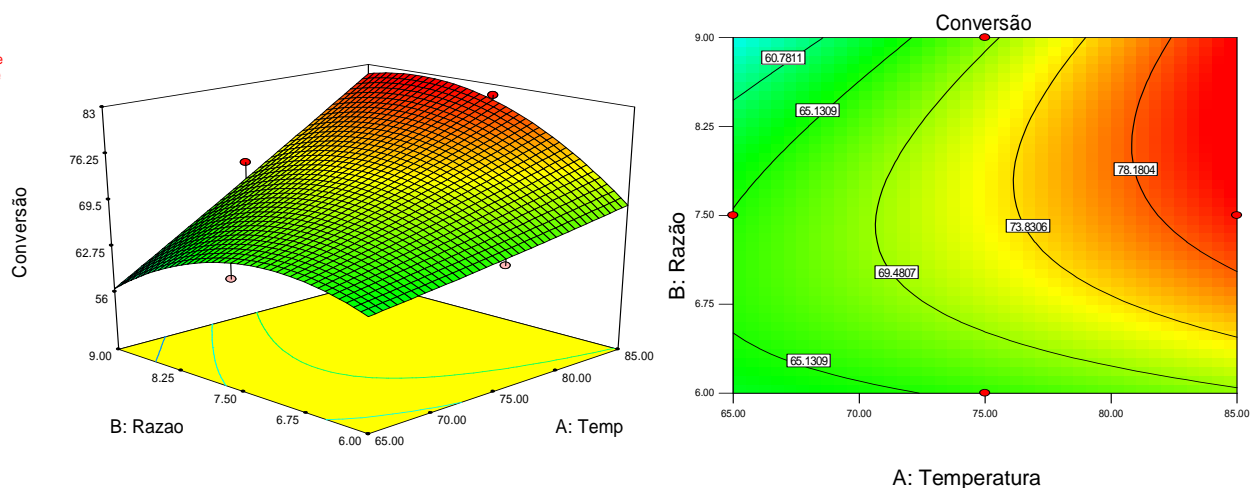


Figura 22. Superfície de resposta de conversão com base em razão molar e temperatura para catalisador 3,0 %.

Ao observar a Figura 22, quando utilizando 3,0% de catalisador nas reações de transesterificação, a conversão aumenta a medida que há um aumento conjunto da temperatura e razão molar. Mas com o aumento da razão molar acima de 1:8,4 a conversão começa a decair, podendo observar na figura em 3D e de contorno.

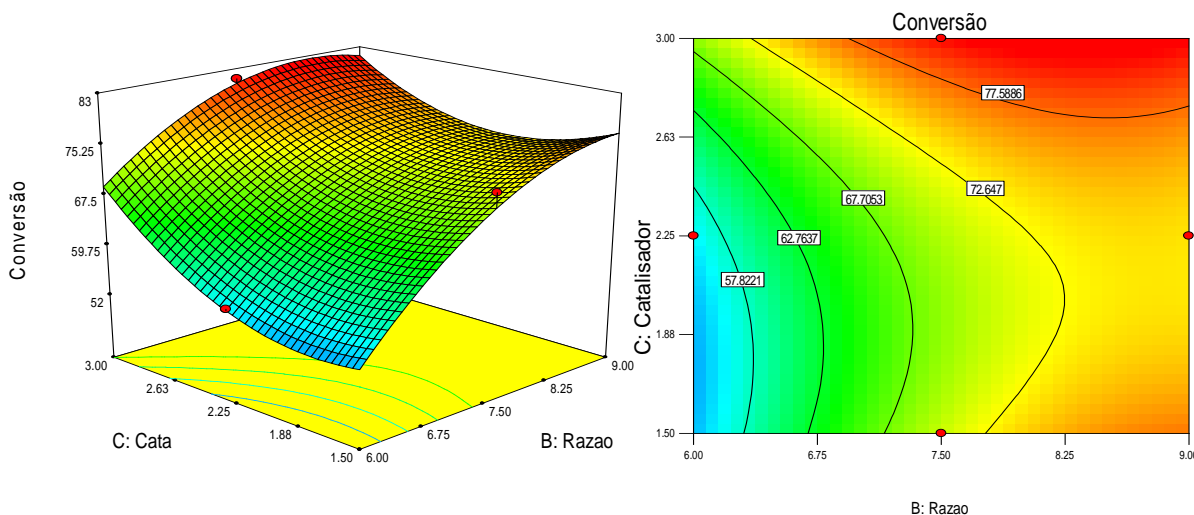


Figura 23. Superfície de resposta de conversão com base em catalisador e razão molar para temperatura de 85 °C.

Observando a Figura 23 ao utilizar na reação de transesterificação a temperatura de 85 °C, a conversão aumenta à medida que há um aumento conjunto

do catalisador e razão molar. Porém com o aumento da razão molar acima de 1:8,4 a conversão começa a decair, podendo observar na figura em 3D e de contorno.

Na Figura 24 quanto maior razão molar (1:9) observa-se um aumento na conversão na presença acima de 2,6% de catalisador, com aumento da temperatura há um aumento na conversão.

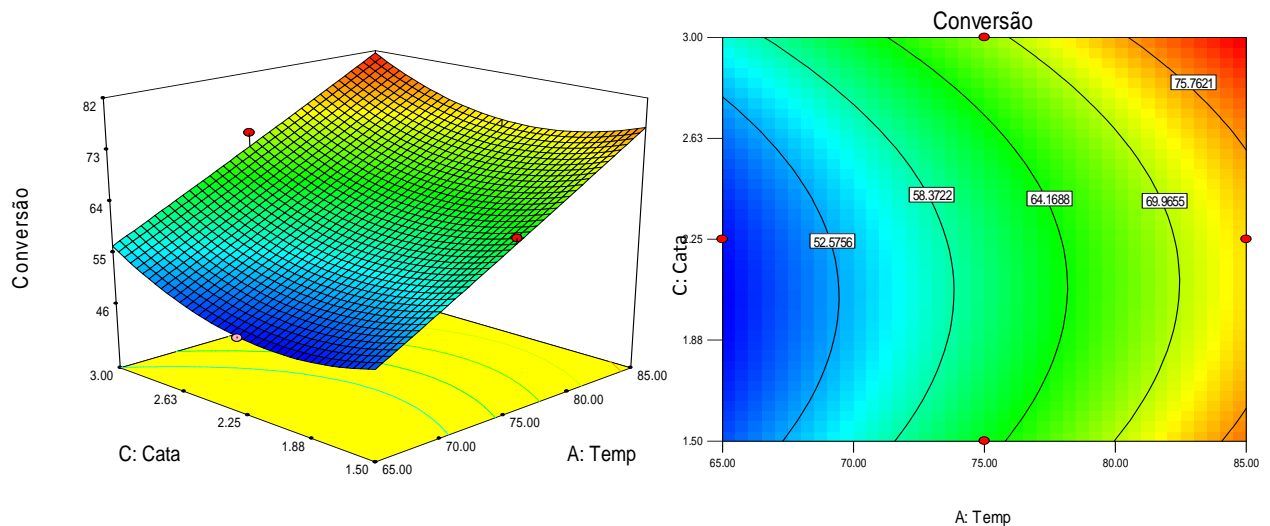


Figura 24. Superfície de resposta em porcentagem de rendimento com base no catalisador e temperatura para razão molar de 1:9.

A fim de verificar uma condição ótima para o catalisador CKF (máxima conversão dos ésteres metílicos) com intuito de futuramente utilizá-lo para produção de biodiesel, foi utilizado o programa **Design Expert → Optimization → Numerical → target = 96%**.

A Figura 25 demonstra a condição otimizada apresentada pelo programa de acordo com o modelo quadrático proposto e no ponto ótimo têm-se os valores numéricos de razão molar, catalisador e temperatura que se encontram na Tabela 8.

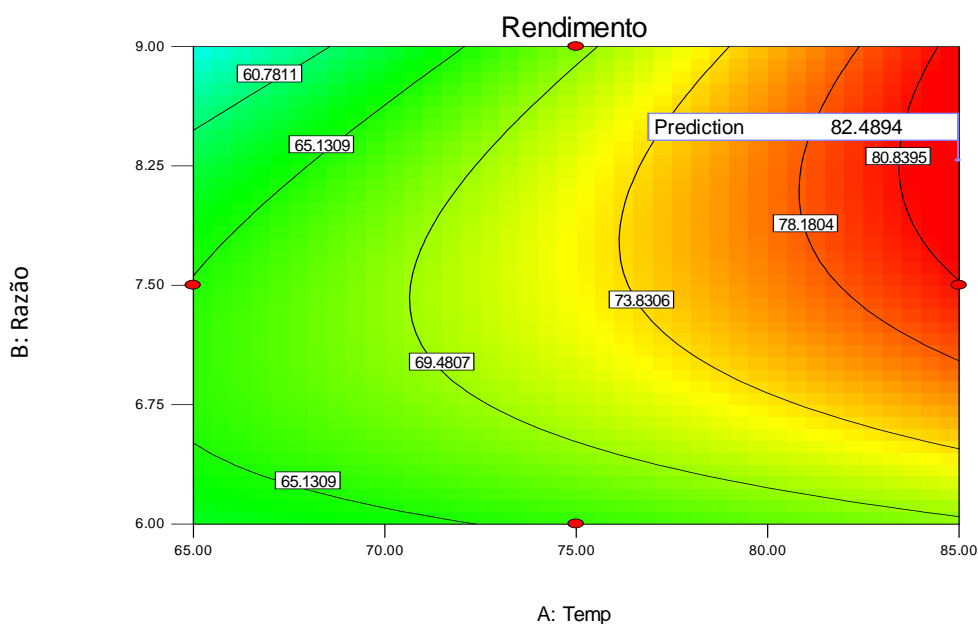


Figura 25. Gráfico do rendimento previsto pelo modelo utilizando os valores da tabela 6.

Tabela 8: Valores otimizados para maximizar rendimento de ésteres metílicos.

	Temperatura (°C)	Razão Molar	Catalisador (%)
Valores Otimizados	85	1:9	3,0

Segundo o programa Design Expert, foram selecionados os parâmetros otimizados para obter 96% de conversão e reproduziu-se este ensaio em duplicata obtendo-se 84,62% e 87,95% de conversão e o valor médio encontrado foi de 86,29%, portanto 90% do modelo quadrático previsto pela ANOVA é validado.

Em anexo (Anexo I) está apresentado o cromatograma contendo mono, diacil e triacilglicerol, além dos ésteres metílicos convertidos após reação otimizada.

5.4 Teste de lixiviação com o catalisador CKF

A partir da quantidade de KF utilizado no tratamento do catalisador CKF tem-se que 0,168 g de potássio estão presentes em 1 g de catalisador, no qual este catalisador foi submetido ao teste de lixiviação e os resultados encontram-se na Tabela 9.

Com o teste de lixiviação, que consiste no catalisador sob refluxo em metanol (150 mL) por 10 h, verificou-se que não é expressiva a perda de massa do

catalisador. A perda de 3,13% observados na Tabela 8 pode ser atribuído às perdas durante a recuperação do catalisador.

Para determinação de potássio (K^+) realizada em espectrofotômetro de absorção atômica, foi possível verificar a perda de K^+ lixiviado, em torno de 18,52%, esse resultado é relativamente pequeno quando comparado com a quantidade presente na amostra original.

Tabela 9. Resultados de lixiviação em soxhlet do catalisador CKF.

Amostra	Massa inicial (g)	K^+ na amostra (g)	K^+ Lixiviado ($mg.mL^{-1}$)	Perda K^+ (%)	Massa Final (g)	Perda de Massa (%)
CKF	1,0013	0,1684	0,208	18,52	0,9700	3,13

Com o catalisador lixiviado fez-se um ensaio catalítico para observar a conversão de ésteres metílicos utilizando o mesmo. Realizou-se uma reação de transesterificação na temperatura de 85 °C, razão molar óleo metanol 1:9 e catalisador lixiviado a 3,0% (condições otimizadas obtidas no planejamento experimental). Verificou-se por meio de cromatografia em fase gasosa que a conversão para ésteres metílicos foi de 52,4%.

A diminuição do rendimento pode ser devido as condições severas de tempo e volume de metanol utilizados no teste, bem como, ao processo de lixiviação ocorrido com o potássio.

6 CONCLUSÃO

O uso de carapaças de camarão carbonizadas incompletamente seguida de impregnação com fluoreto de potássio mostrou ser bastante promissora em reações de transesterificação, bem como a metodologia de preparo deste catalisador se apresentou bastante simples.

A utilização de matéria-prima natural e a estratégia de síntese apresentaram benefícios significativos por serem de baixo custo, ambientalmente correto, e assim, visando o desenvolvimento de novos catalisadores.

Com o uso das carapaças como suporte para o desenvolvimento do catalisador CKF, há uma nova rota de uso desse resíduo proveniente da atividade de carcinicultura.

O catalisador CKF possui sítios ativos básicos, constatadas pelas análises de basicidade com indicadores de Hammett em $pK_{BH} = 9,8$.

Os resultados estatísticos mostraram um modelo significativo, indicando um coeficiente de correlação de 94,55%. Obteve-se uma conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos máxima de 86,29% quando utilizado temperatura de 85 °C, razão molar óleo-metanol 1:9, catalisador a 3,00% e tempo de reação de 3 horas. Este resultado indica que o catalisador CKF a base de carapaças de camarão possui um futuro promissor, com curto tempo de reação e temperatura não muito elevada, sendo condições favoráveis para a reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, p. 233-271, 2007.

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Data da consulta: 04/01/2014.

BARDACH, J.E. Aquaculture - the farming and husbandry of freshwater and marine organisms. New York: John Wiley & Sons, 868, 1972.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 1628-1634, 2009.

BORO, J.; DEKA, D.; THAKUR, A.; A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 904-910, 2012.

CORDEIRO, C. S., SILVA, F. R. da, WYPICH, F., RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v. 34 (3), p. 477-486, 2011.

CRUZ, I. H. Transesterificação de Monoésteres Catalisada por Peneiras Moleculares com Propriedades Básicas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

FAN, M.; ZHANG, P.; MA, Q. Enhancement of biodiesel synthesis from soybean oil by potassium fluoride modification of a calcium magnesium oxides catalyst. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 447-450, 2012.

FAO, 2009. The State of World Fisheries and Aquaculture 2008. Food and agriculture organization of the United Nations. Rome, 2009. Disponível em: www.fao.org.

FRAILE, J. M.; GARCÍA, N.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 364, p. 87-94, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, p. 405-416, 2001.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 7-16, 24, 25, 96, 186, 271, 374, 1986.

HENNIG, E. L. Utilização de Quitosana Obtida de Resíduos de Camarão para Avaliar a Capacidade de Adsorção de Íons Fe^{3+} . Dissertação de Mestrado, Programa

de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande – RS, 2009.

IUPAC, *Pure Appl. Chem.* v. 31, p. 578, 1978.

KAISER, H.; PIENKO, F.; de MARÍA, P. D. Chitosan-catalyzed biodiesel synthesis: Proof-of-concept and limitations. *Fuel*. v. 116, p. 267-272, 2014.

KESARCODI-WATSON, A; KASPAR, H; LATEGAN, M.J; GIBSON, L. Probiotics in aquaculture: The need, principles and mechanisms of action and screening processes. *Aquaculture* v. 274, p. 1–14, 2008.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, v. 46, p. 1-27, 2000.

KUTI, O. A.; ZHU, J.; NISHIDA, K.; WANG, X.; HUANG, Z. Characterization of spray and combustion processes of biodiesel fuel injected by diesel engine common rail system. *Fuel*, v. 104, p. 838-846, 2013.

LAL, J.; GUPTA, S.K.; AGARWAL, D. D. Chitosan: An efficient biodegradable and recyclable green catalyst for one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones of curcumin in aqueous media. *Catalysis Communications*, v. 27, p. 38-43, 2012.

LIMA, S. M. de; SILVA, B. F. A.; PONTES, D. V.; PEREIRA, C. F.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. In-line monitoring of the transesterification reactions for biodiesel production using NIR spectroscopy. *Fuel*, v. 115, p. 46-53, 2014.

LOPES, D. L. A; WASIELESKY JUNIOR, W; BALLESTER, E. C; PEIXOTO, S. R. M. Análise comparativa da criação dos camarões-rosa *Farfantepenaeus brasiliensis* e *Farfantepenaeus paulensis* criados em gaiolas em ambiente estuarino. *Ciência Rural*, v. 39 (5), p. 1540 – 1546, 2009.

MA, F.; HANNA M. A. Biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

NDIMBA, B. K.; NDIMBA, R. J.; JOHNSON, T. S.; SIRISATTHA, R. W.; BABA, M.; SIRISATTHA, S.; SHIRAIWA, Y.; AGRAWAL, G. K. RAKWAL, R. Biofuels as a sustainable energy source: Na update of the applications of proteomics in bioenergy crops and algae. *Journal of proteomics*, v. 93, p. 234-244, 2013.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74 (11), p. 1457-1463, 1997.

PADULA, A. D.; PLÁ, J. A.; BENEDETTI, O.; RATHMAN, R.; SILVA, L. P.; Estudo analítico interdisciplinar de viabilidade da cadeia produtiva de biodiesel no Brasil. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha, 2005.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16 (6B), p. 1313-1330, 2005.

REZAEI, R.; MOHADESI, M.; MORADI, G. R. Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst. *Fuel*, v. 109, p. 534-541, 2013.

REZENDE, M. J. C. Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

RINALDO, M. Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 603-632, 2006.

SALINAS, D.; GUERRERO, S.; ARAYA, P. Influência de acidez-basicidad em catalizadores de potássio suportado em óxido de titânio aplicado a la transesterificación de aceite de canola. XXIII CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, Santa Fé, Argentina, 2012. Disponível em <http://www.unl.edu.ar/cicat2012>. Acesso em 10 de Janeiro de 2014.

SANTOS JÚNIOR, O. O.; MONTANHER, P. F.; BONAFÉ, E. G.; MARUYAMA, S. A.; CARBONERA, F.; ALBERICI, R. M.; EBERLIN, M. N.; VISENTAINER, J. V. Efficiencies of Acid and Base-Catalized Methylation of Vegetable Oils by Ambient Mass Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24 (11), p.1764-1771, 2013.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, p. 33. 2011.

SHAHIDI, F.; SYNOWIECKI, J. Isolation and Characterization of Nutrients and Value-Added Products from Snow Crab (*Chionoecetes opilio*) and Shrimp (*Pandalus borealis*) Processing Discards. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 39 (8), p. 1527–1532, 1991.

SILVA, D.; DEBACHER, N. A. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. *Química Nova*, v. 33 (5), p. 1053-1058, 2010.

Shrimp Culture: Economics, Market, and Trade. Oxford, Blackwell Science, 263-278, 2006.

TAGUCHI, V. Brasil será maior produtor de biodiesel em 2012, diz Rosseto. GLOBORURAL. Disponível em: <http://revistagloborural.globo.com>. Acesso em: 20 maio de 2012.

TOLAIMATE, A; DESBRIERESB, J; RHAZIA, M; ALAGUIC, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer*, v. 44, p. 7939–7952, 2003.

VALENTI, W.C; TIDWELL, J.H. Economics and management of freshwater prawn culture in Western Hemisphere. Em: Leung, P.S. & Engle, C. (eds)

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, Integrated biodiesel production: a comparison of diferente homogeneous catalysts systems. *Bioresource. Technology*, v. 92 (3), p. 297-305, 2004.

XIE, J.; ZHENG, X.; DONG, A.; XIAO, Z.; ZHANG, J. Biont shell catalyst for biodiesel production. *Green Chemistry*, v. 11, p. 355-364, 2008.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 255, p. 1-9, 2006.

YANG, L.; ZHANG, A.; ZHENG, X. Shrimp Shell Catalyst for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 3859-3865, 2009.

YU, D. Y.; KANG, N.; BAE, W.; BANKS, M. K. Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel. *Chemosphere*, v. 66, p. 799-807, 2007.

ZHANG, J; XIA, C.G. Natural biopolymer-supported bimetallic catalyst system for the carbonylation to esters of Naproxen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 206 (1-2), p. 59-65, 2003.

Anexo I – Cromatograma realizado no ponto otimizado

